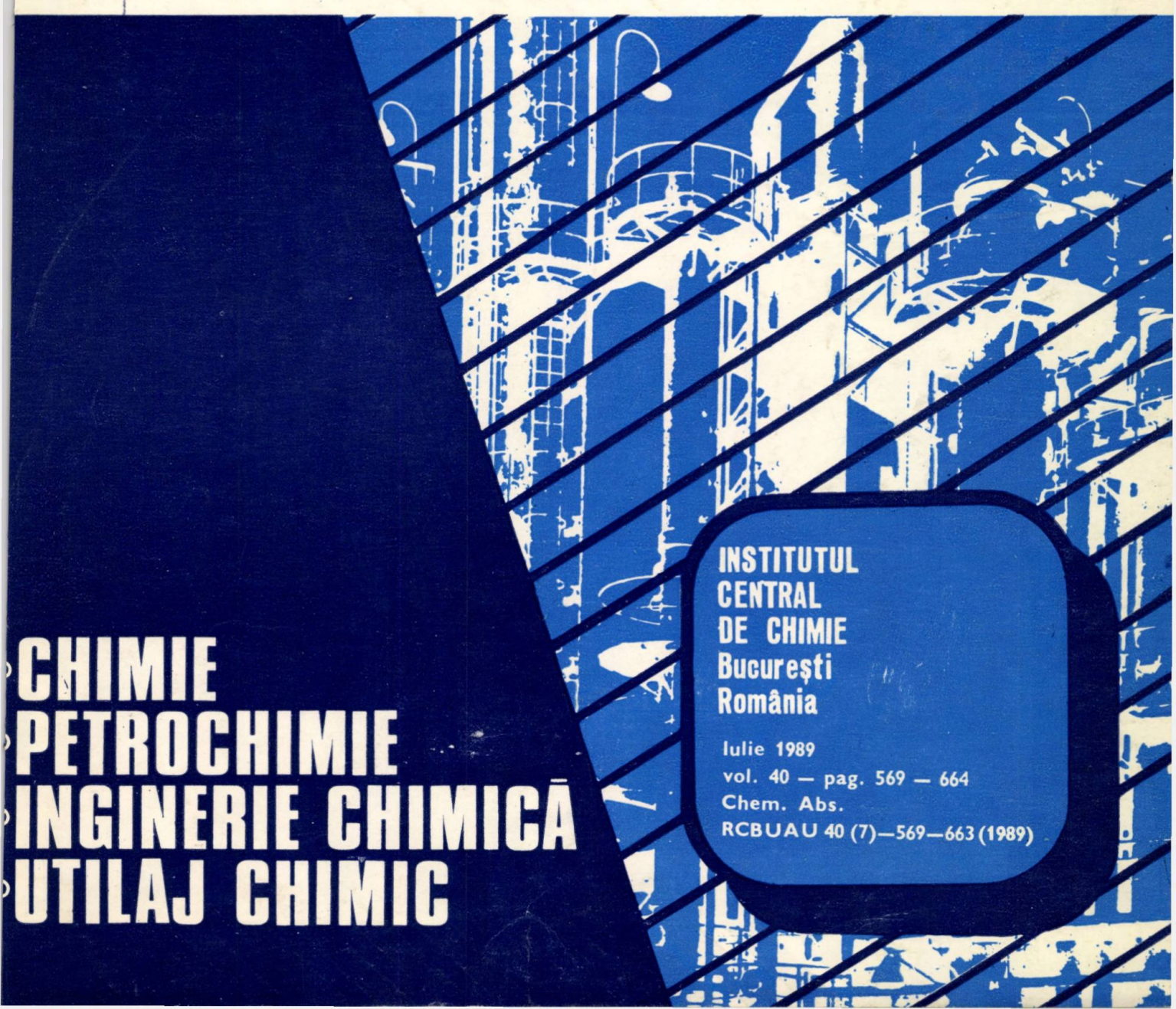
1946

7.89

REVISTA DE CHIMIE

REFERATIVA

R 1989 -11- 14



- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Iulie 1989
vol. 40 — pag. 569 — 664
Chem. Abs.
RCBUAU 40 (7)—569—663 (1989)

Our "family" is large; we have friends everywhere — but this is only natural because one never can do without us!

TECHNICAL RUBBER ARTICLES

from ROMANIA

Industry · Agriculture · Cars

car items ● profiled & pressed gaskets, joints & joint packings, O-rings, sleeves, fittings, pipes, tubes, slabs ● technical sheets & plates ● automobile floor-mats ● low-, medium & high-pressure hoses ● cone & drive belts ● conveyer belts ● and others of the "family"

Not only common sense teaches us small things may solve big problems — technical rubber articles do, too!

For info please address to:

Danubiana

DANUBIANA Foreign Trade Company
Bucharest-Romania ● 10, Republicii Blvd. ● Phone: 15 60 51/15 60 52
● Telex: 11184/11697 Danex-R ● P.O.B.: 1—74 ● Fax: 167947

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iulie 1989
vol. 40, pag. 569—664
Chem. Abs:
RCBUAU 40 (7) 569—664
(1989)

7

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN; (vicepreşedinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

E. COTORA, L. BEU, G. BORA, Ş. FETTI, D. BREAZU şi A. NICOLA

Urmărirea analitică a sintezei 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei, intermediar în sinteza unui medicament antihelmintic 573

M. SĂLĂJAN, E. GAVRILĂ şi E. CHIFU

Coalescenţa picăturilor în condiţii de microgravitaţie simulată 576

T. DELEANU

Aplicarea statisticii la regresia liniarizabilă în chimie 581

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, A. SAUCIUC, A. PINTILIE, A. PASCAL, I. VORNICU, G. JALENCU şi M. MACOVEANU

Studiul unui bioreactor cu ejector şi jet scufundat. I. Modelarea empirică a procesului de transfer de masă al oxigenului 587

I. TĂNASE, I. IONECI, Ş. BĂDUNĂ, I. STĂNCIOIU, L. VASZI şi C. LUCA

Selectivitatea şi rezoluţia în metodele polarografice moderne. I. Evaluarea rezoluţiei calitative 593

QIU XING-CHU, XUE GUANG şi ZHU YING-QUAN

Studiul spectrofotometric al reacţiei toriului cu clorfosfonazo-mA (CPA-mA) 601

C. PĂTROESCU, F. PIOARĂ şi I. PĂTROESCU

O nouă metodă spectrofotometrică pentru determinarea aurului 605

I. CIUCANU şi D. TODOROV

Analiza lipidelor din rădăcina plantei *Helleborus purpurascens* 610

E. DARVASI, T. MUREŞAN, P. DOBRA, A. FODOR, I. GHERHEŞ şi E. CORDOŞ

Refractometru cu linie de fotodiode pentru determinări în flux 614

P. Gh. ZUGRĂVESCU şi J. FAZAKAŞ

Determinarea argintului din unele ape minerale carbogazoase prin spectrometrie de absorbţie atomică cu vaporizare electrotermică 619

V. V. JINESCU

Principiul energiei critice. III. Aplicaţii în cazul solicitărilor variabile izoterme 622

M. CIUGUDEANU, M. GOCAN, Z. ANCA, M. BOTOC, M. GABOR şi A. BUZAŞ

Evaluarea toxicităţii butanolului în vederea fundamentării ştiinţifice a concentraţiei maxime admisibile 628

V. PRĂVARIU

Studiu comparativ privind eficienţa diferitelor sisteme de rezemare la rezervoare orizontale de mare capacitate 632

Biotehnologie 650 ● Cronică 572, 575, 580, 664 ● Documentare 654 ● Noutăţi pe meridiane 640 ● Recenzii 609, 618. 621, 627, 639

CONTENTS

E. COTORA, L. BEU, G. BORA, S. FETTI, D. BREAZU, A. NICOLA

Analytical Study of the Intermediary 2-nitro-5-phenyl-thiomethoxyacetanylide in the Synthesis of an Antihelmintic Drug 573

M. SĂLĂJAN, E. GAVRILĂ, E. CHIFU

Coalescence of Droplets under Conditions of Simulated Microgravitation 576

T. DELEANU

Application of Statistics to the Linearizable Regression in Problems of Chemistry 581

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, A. SAUCIUC, A. PINTILIE, A. PASCAL I. VORNICU, G. JALENCU, M. MACOVEANU

Study of a Bioreactor with Ejector and Submerged Jet. I. Empiric Modelling of the Oxygen Mass Transfer Process 587

I. TĂNASE, I. IONECI, S. BĂDUNĂ, I. STĂNCIOIU, L. VASZI, C. LUCA

Selectivity and Resolution in Modern Polarographic Methods. I. Estimation of Quantitative Resolution 593

QIU XING-CHU, XUE GUANG, ZHU YING-QUAN

Spectrophotometrical Study of the Thorium with the Chlorophosphonazo mA (CPA-mA) 601

C. PĂTROESCU, F. PIOARĂ, I. PĂTROESCU

New Spectrophotometrical Method for Gold Determination 605

I. CIUCANU, D. TODOROV

Analysis of Lipids in the Helleborus Purpurascens Radix 610

E. DARVASI, T. MUREŞAN, P. DOBRA, A. FODOR, I. GHERGHEŞ, E. CORDOŞ

Refractometer with Pohotodiode Line for Flow Determinations 614

P. Gh. ZUGRĂVESCU, J. FAZAKAŞ

Determination of Silver in Carbo Mineral Waters in the South-Eastern Transylvanian Pools by Atomic Absorption Spectrometry with Electrochemical Vaporization 619

V. V. JINESCU

Critical Energy Principle. III. Applications to Isothermal Variable Stresses 622

M. CIUGUDEANU, M. GOCAN, Z. ANCA, M. BOTOC, M. GABOR, A. BUZAŞ

Estimation of Butanol for Scientifical Determination of the Maximal Permissible Concentration 628

V. PRĂVARIU

Comparative Study Regarding the Efficiency of Suspension Systems of High Output Horizontal Tanks 632

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Е. КОТОРА, Л. БЕУ, Г. БОРА, С. ФЭТТИ, Д. БРЯЗУ, А. НИКОЛА

Аналитическое слежение за ходом синтеза 2-нитро-5-фенил-тиометоксиацетанилида, промежуточного продукта синтеза антигельминтного лекарственного препарата 573

М. СЭЛЭЖАН, Э. ГАВРИЛЭ, Э. КИФУ

Коалесценция капель в условиях симулированной микрогравитации 576

Т. ДЕЛЯНУ

Приложение статистики к линеаризируемой регрессии для химических проблем 581

М. ГАВРИЛЕСКУ, Р. РОМАН, А. САУЧУК, А. ПИНТИЛИЕ, А. ПАСКАЛЬ, И. ВОРНИКУ, Г. ЖАЛЕНКУ, М. МАКОВЯНУ

Изучение биореактора с эжектором и затопленной струей. I. Эмпирическое моделирование процесса переноса массы кислорода 587

И. ТЭНАСЕ, И. ИОНЕЧЬ, Ш. БЭДУНЭ, И. СТЭНЧОЮ, Л. ВАСИ, К. ЛУКА

Селективность и разрешение в современных полярографических методах. I. Оценка качественного разрешения 593

КВИУ КСИНГ-ХУ, КСУЕ-ГУАНГ, ЖУ ИИНГ-КУАН

Спектрофотометрическое изучение реакции тория с хлорофосфоназо mA(CPA-mA) 601

К. ПЭТРОЕСКУ, Ф. ПИОАРЭ, И. ПЭТРОЕСКУ

Новый спектрофотометрический метод определения золота 605

И. ЧУКАНУ, Д. ТОДОРОВ

Анализ липидов из корней растения Helleborus Purpurascens 610

Э. ДАРВАШИ, Т. МУРЕШАН, П. ДОБРА, А. ФОДОР, И. ГЕРХЕШ, Э. КОРДОШ

Рефрактометр с линией фотодиодов для непрерывных определений 614

П. Гх. ЗУГРЭВЕСКУ, Й. ФАЗАКАШ

Определение серебра в некоторых карбогазированных минеральных водах с юго-востока трансильванского бассейна методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермическим испарением 619

В. В. ЖИНЕСКУ

Принцип критической энергии. III. Применения в случае переменных изотермических нагрузок. 622

М. ЧУГУДЯНУ, М. ГОКАН, З. АНКА, М. БОТОК, М. ГАБОР, А. БУЗАШ

Оценка токсичности бутанола с целью научного обоснования максимально допустимой концентрации 628

В. ПРЭВАРИУ

Сравнительное изучение эффективности различных систем подпирания горизонтальных резервуаров большой емкости 632

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

E. COTORA, L. BEU, G. BORA, Ş. FETTI, D. BREAZU, A. NICOLA

Analytische Verfolgung der Synthese von 2-Nitro-5-phenylthyomethoxyacetanilid als Zwischenprodukt in der Synthese eines antihelmintischen Arzneimittles 573

M. SĂLĂJAN, E. GAVRILĂ, E. CHIFU

Koaleszenz der Tropfen unter Bedingungen der simulierten Mikrogravitation 576

T. DELEANU

Anwendung der Statistik auf die linearbare Regression in der Chemie 581

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, A. SAUCIUC, A. PINTILIE, A. PASCAL, I. VORNICU, G. JALENCU, M. MACOVEANU

Untersuchung eines Bioreaktors mit Ausstosser und Tauchstrahl. I. Empirische Modellierung des Masseübergangsprozesses von Sauerstoff 587

I. TĂNASE, I. IONECI, S. BĂDUNĂ, I. STĂNCIOIU, L. VASZI, C. LUCA

Selektivität und Lösung in den modernen polarographischen Methoden. I. Bewertung der qualitativen Lösung 593

QIU XING-CHU, XUE GUANG, ZHU YING-QUAN

Spektrofotometrische Untersuchung der Reaktion von Thorium mit Chlorphosphonazo-mA (CPA-mA) 601

C. PĂTROESCU, F. PIOARĂ, I. PĂTROESCU

Eine neue spektrofotometrische Methode zur Bestimmung von Gold 605

I. CIUCANU, D. TODOROV

Analyse von Lipiden aus dem Helleborus Purpurascens-Wurzel 610

E. DARVASI, T. MUREŞAN, P. DOBRA, A. FODOR, I. GHERHEŞ, E. CORDOŞ

Refraktometer mit Fotodiodenstreifen für Strombestimmungen 614

P. Gh. ZUGRĂVESCU, J. FAZAKAŞ

Bestimmung von Silber aus einigen carbongashaltigen Mineralwässern durch atomische Absorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Verdampfung 619

V. V. JINESCU

Prinzip der kritischen Energie. III. Anwendungen im Falle der isothermen veränderlichen Beanspruchungen 622

M. CIUGUDEANU, M. GOCAN, Z. ANCA, M. BOTOC, M. GABOR, A. BUZAŞ

Bewertung der Giftigkeit von Butanol zur wissenschaftlichen Festlegung der maximalen zulässigen Konzentration 628

V. PRĂVARIU

Vergleichende Untersuchung der Wirksamkeit von verschiedenen Stützsystemen der waagerechten Grossvolumentanks 632

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

SOMMAIRE

E. COTORA, L. BEU, G. BORA, Ş. FETTI, D. BREAZU, A. NICOLA

Poursuite analytique de la synthèse de 2-nitro-5-phényl-thiométhoxyacétanylide, intermèdiaire dans la synthèse d'un médicament antihelmintique 573

M. SĂLĂJAN, E. GAVRILĂ, E. CHIFU

Coalescence des gouttes en conditions de microgravitation simulée 576

T. DELEANU

Application de la statistique à la regression liniarisable dans la chimie 581

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, A. SAUCIUC, A. PINTILIE, A. PASCAL I. VORNICU, G. JALENCU, M. MACOVEANU

Etude d'un bioréacteur à éjecteur et jet plongé. I. Modelage empirique du processus de transfert de masse de l'oxygène 587

I. TĂNASE, I. IONECI, Ş. BĂDUNĂ, I. STĂNCIOIU, L. VASZI, C. LUCA

Sélectivité et résolution dans les méthodes polarographiques modernes. I. Evaluation de la résolution qualitative 593

QIU XING-CHU, XUE GUANG, ZHU YING-QUAN

Etude spectrophotométrique de la réaction du thorium à chlorphosphonazo-mA (CPA-mA) 601

C. PĂTROESCU, F. PIOARĂ, I. PĂTROESCU

Une nouvelle méthode spectrophotométrique pour la détermination de l'or 605

I. CIUCANU, D. TODOROV

Analyse des lipides de la racine de la plante Helleborus Purpurascens 610

E. DARVASI, T. MUREŞAN, P. DOBRA, A. FODOR, I. GHERGHEŞ E. CORDOŞ

Refractomètre à ligne de photodiodes pour déterminations en flux 614

P. Gh. ZUGRĂFESCU, J. FAZAKAŞ

Détermination de l'argent de quelques eaux minérales carbogaseuses par spectrométrie d'absorption atomique à vaporation électrochimique 619

V. V. JINESCU

Principe de l'énergie critique. III. Applications au cas des solicitations variables izothermes 622

M. CIUGUDEANU, M. GOCAN, Z. ANCA, M. BOTOC, M. GABOR, A. BUZAŞ

Evaluation de la toxicité de l'alcool butylique en vue de la consolidation scientifique de la concentration maximale admissible 628

V.PRĂVARIU

Etude comparative concernant efficience de dfférents systèmes d'appui aux réservoires horizontaux à grande capacité 632

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont inviteés à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

cronică

„Chimia analitică și controlul de calitate"

Brăila, mai 1989

Cea de-a IX-a consfătuire „Chimia analitică și controlul de calitate", organizată de Consiliul Județean al Sindicatelor — Brăila și Comisia de chimie analitică din cadrul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, cu sprijinul Comitetului Județean Brăila al P.C.R. și al Centralei Industriale de Fire, Fibre Artificiale și Celuloză — Brăila, precum și al Institutului de Cercetare și Proiectare pentru Fibre Artificiale, Celuloză și Hîrtie — Brăila, a reunit specialiști din domeniul chimiei analitice, învățămînt superior, cercetare, producție, protecția mediului înconjurător etc.

Cele 107 lucrări științifice înscrise în programul simpozionului au evidențiat potențialul științific al specialiștilor din domeniul chimiei analitice și al controlului de calitate.

În cadrul simpozionului, au fost prezentate patru conferințe plenare de către specialiști apreciați ai domeniului: „Tendințe actuale și de perspectivă în metodologia de analiză și control specifică sectorului de celuloză și hîrtie" de ing. G. Borhan, ing. I. Popescu și ing. D. Grosu; „Metode de separare prin membrane lichide cu transportori selectivi" de prof. dr. doc. C. Luca „Aspecte actuale ale analizei de urme" de prof. dr. Raluca Mocanu și „Rolul chimiei analitice în biotehnologie" de dr. chim. V. Magearu și dr. chim. A. Ciucu.

Conferințele plenare, de o înaltă ținută științifică, au abordat diverse aspecte ale chimiei analitice, prezentînd tehnici analitice moderne ce și-au găsit și în țara noastră o largă răspîndire.

Lucrările simpozionului, desfășurate în cadrul Institutului de Cercetare și Proiectare pentru Fibre Artificiale, Celuloză și Hîrtie — Brăila, au fost repartizate în următoarele trei secțiuni:

1. Metode de separare și metode diverse de analiză.

2. Metode electrometrice de analiză; controlul analitic în industria celulozei, firelor și fibrelor artificiale.

3. Metode spectrometrice de analiză.

În cadrul primei secțiuni, lucrările referitoare la separări complexe prin tehnici cromatografice (CSS, GC, NPLC) au scos în evidență posibilitățile acestor tehnici privind separarea celor mai diverse amestecuri din industria chimică. Dintre lucrările prezentate se menționează: „Optimizarea unor faze mobile în cazul cromatografiei în fază inversă" (S. Gocan), „Aplicații ale heteropolianionilor de tipul $XZW_{11}O_{38}^{-5}$ depuși pe straturi adsorbante în separări de compuși organici" (G. Marcu, A. Botar, A. Pătruț, C. Măruțoiu), „Separarea și identificarea unor cationi toxici prin cromatografie pe strat subțire" (C. Măruțoiu și colectiv), „Determinarea densitometrică a fenilalaninei și a acidului *trans*-cinamic din procesul de bioconversie" (colectiv Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — București), „Metodă de separare și determinare densitometrică a paracetamolului, fenacetinei, cafeinei și codeinei din comprimatele de Codamin" (colectiv Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — București), „Separarea prin cromatografie de gaze a CO_2 de solvenții utilizați în procesul de purificare a gazelor prin absorbție" (L. Preda și G. Dinu,), „Studii cromatografice pentru caracterizarea produsului Tramadol, substanță cu acțiune analgezică" (L. Dimofte și C. Ilie), „Sistem integrat cromatograf de proces — SDC-calculator, în optimizarea sintezei ureei" (colectiv Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectări pentru Industria Chimică — București), „Determinarea compușilor de tip $As_x S_y$ în vederea stabilirii raportului stoichiometric" (D. N. Tudor și C. Stoica). Au prezentat, de asemenea, interes lucrările „SIGLA — sistem de informare și gestionare în laboratoarele analitice" (D. I. Seracu), precum și lucrarea unui colectiv de la Institutul Politehnic — București, privind controlul calității pastei din plăcile acumulatoarelor acide cu plumb.

În cadrul secțiunii ce a inclus metodele electrometrice de analiză, au fost discutate lucrările privind caracterizarea unor sticle electrodice (E. Hopîrtean și colectiv), utilizarea electrodului de bismut în titrimetria acido-bazică în medii organice (F. Kormos și E. Hopîrtean), contribuții la determinarea oxigenului din bere (L. Kekedy și I. Teuca), construcția, caracterizarea și aplicațiile unor noi senzori ClO_4^- și BF_4^- — selectivi în analiza farmaceutică (colectiv Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — București), studii cronopotențiometrice privind reducerea oxigenului pe electrodul de argint (E. M. Pică și N. L. Kekedy).

O lucrare interesantă și care a dat naștere la multe discuții științifice a fost prezentată de N. Ciucu: „Stabilirea parametrilor optimi de determinare cantitativă prin metoda polarografică a ADN-ului".

Un grup de lucrări interesante, cu larg caracter aplicativ, s-a referit la calitatea hîrtiei, celulozei și altor produse similare. Acestea au fost prezentate în general de colective de cercetători și specialiști din cadrul Centralei Industriale de Fire, Fibre Artificiale și Celuloză — Brăila.

În cadrul secțiunii „Metode spectrometrice de analiză", un interes deosebit au prezentat lucrări ca: „Utilizarea flăcării metan—aer în spectrometria de emisie" (N. L. Kekedy), „Utilizarea reactivilor pirazolonici în determinarea spectrometrică a ionilor de cadmiu" (V. Dumitrescu și N. Dumitrescu), „Extracția selectivă pentru separarea și determinarea conținuturilor mici de aur și argint prin spectrometrie de absorbție atomică" (colectiv Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică, Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase — București), „Studiu comparativ de determinare a titanului în soluții de sulfat de titan prin spectrometrie de absorbție moleculară și spectrometrie de absorbție atomică" (C. Manoliu și colectiv), „Posibilități de optimizare a metodelor analitice prin utilizarea procedeelor cantitative standardizate. Aplicație pentru determinarea fosforului sub formă de acid fosfo-vanado-molibdenic" (V. Dincă și colab. Institutul de Cercetări de Chimie — București) etc.

Prin tematica abordată și prin modul de organizare, cea de-a IX-a consfătuire pe țară privind chimia analitică și controlul de calitate a creat posibilitatea unui schimb de experiență și de cunoaștere a ultimelor realizări din domeniul chimiei analitice.

NELIA MIHĂILĂ

ELEONORA COTORA
LUCIA BEU
GHEORGHE BORA
ŞTEFANIA FETTI
DORIN BREAZU
ADRIANA NICOLA

Urmărirea analitică a sintezei 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei, intermediar în sinteza unui medicament antihelmintic

C.Z.: 547.551.42:615.7

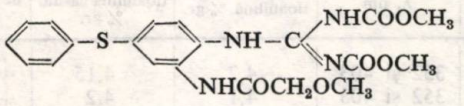
Este prezentat un studiu analitic al metodelor de dozare a produsului 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei. Se propun determinările spectrofotometrrice ca fiind precise şi rapide.

An analytical study of the dosage methods for the 2-nitro-5-phenylthiomethoxyacetanilide is prensented. The spectrophotometric determinations have proven to be fast and accurate.

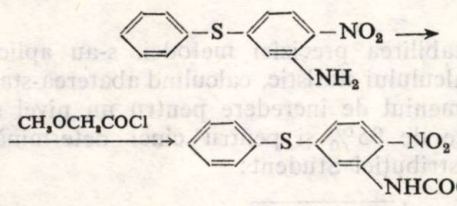
Представлено аналитическое изучение методов определения 2-нитро-5-фенилтиометоксиацетанилида. Предлагаются спектрофотометрические методы определения — точные и быстрые.

Medicamentele cu efect antihelmintic sînt mereu în atenţia specialiştilor, luptei împotriva paraziţilor acordîndu-i-se un interes deosebit. Este necesar ca antihelminticele administrate să elimine paraziţii, larvele şi ouăle prin administrarea unor doze optime.

N-{2-/2,3-bis(metoxicarbonil)guanidino/-5-feniltiofenil}-2-metoxiacetamida este un astfel de medicament cu proprietăţi farmacologice superioare (antifluogistice, spasmolitice, antiedemoase), care normalizează organul lezat şi stimulează vindecarea. Are un spectru larg de acţiune împotriva nematodelor şi cestodelor şi, la o doză de 5 mg/kg, distruge nematodele larvare şi adulte ale stomacului şi intestinului, fiind foarte bine tolerate. Formula chimică este:



Sinteza acestui antihelmintic este complexă. Un intermediar important în sinteza acestui medicament este 2 nitro-5-feniltiometoxiacetanilida:



Lucrarea prezintă un studiu analitic al metodelor de dozare a produsului 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilida, ca produs izolat sau în amestec cu 2-nitro-5-feniltioanilină.

Chim. ELEONORA COTORA, dr. chim. LUCIA BEU, chim. GHEORGHE BORA, chim. ŞTEFANIA FETTI, chim. DORIN BREAZU şi ing. ADRIANA NICOLA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.

Încercările de a caracteriza din punct de vedere analitic amestecul de componenţi menţionat au ridicat unele probleme. Metodele analitice de determinare cantitativă bazate pe analiza grupării aminice nu au dus la rezultate satisfăcătoare. Alcalinitatea grupării este mult redusă din cauza prezenţei grupării nitro în poziţia orto, iar dozările cu azotit de sodiu nu au fost reproductibile. Titrările cu soluţie de bromat-bromură 0,1 N, pentru analiza funcţiei tioeter, au dus în mod sistematic la rezultate mai mari, din cauza unei reacţii secundare de substituţie la nucleele benzenice.

Rezultate bune au fost obţinute executînd o analiză polarografică a amestecurilor celor doi componenţi, şi înregistrînd curbele polarografice, folosind clorură de amoniu 10% ca soluţie de bază. Potenţialele de semiundă sînt — 0,5 mV pentru 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilida şi — 0,7 mV pentru 2-nitro-5-feniltioanilina.

Analiza decurge cu bune rezultate în cazul amestecurilor cu concentraţii mari de amină. La concentraţii mai mici, erorile de lucru cresc.

Scopul lucrării este de a elabora o metodă precisă şi rapidă pentru determinarea cantitativă a amestecului de 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidă şi 2-nitro-5-feniltioanilină, cînd concentraţia acestui din urmă component nu depăşeşte 20%. Metoda propusă este spectrometria de absorbţie în UV şi vizibil. S-au înregistrat spectrele soluţiilor metanolice cu concentraţie de 0,001 g/100 ml.

Pentru determinări cantitative s-au folosit citirile de la $\lambda = 403$ nm (maxim caracteristic pentru amină) şi $\lambda = 352$ nm (maxim caracteristic pentru metoxiacetanilidă). Metoda de calcul este clasică: calculul

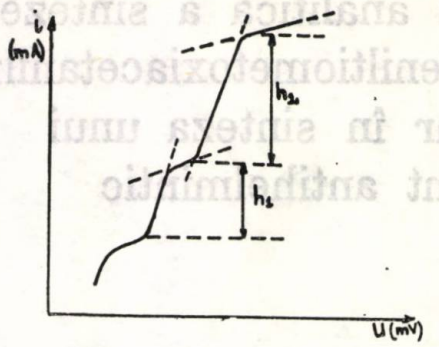


Fig. 1. Separarea polarografică a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei şi 2-nitro-5-feniltioanilinei.

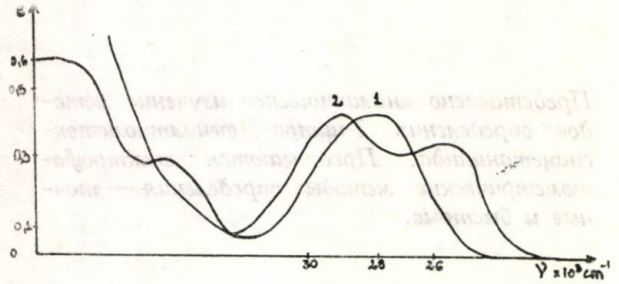


Fig. 2. Spectrele de absorbţie în UV ale 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei şi 2-nitro-5-feniltioanilinei.

concentraţiei unui amestec de două substanţe din valorile extincţiei la două lungimi de undă. Sistemul de două ecuaţii este următorul:

$$\varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 = E^{\lambda_1}$$

$$\varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 = E^{\lambda_2}$$

unde:

ε^{λ_1} este coeficientul molar de absorbţie al substanţei 1 la lungimea de undă λ_1;

$\varepsilon_2^{\lambda_1}$ — coeficientul molar de absorbţie al substanţei 2 la lingimea de undă λ_1;

$\varepsilon_1^{\lambda_2}$ — coeficientul molar de absorbţie al substanţei 1 la lungimea de undă λ_2;

$\varepsilon_2^{\lambda_2}$ — coeficientul molar de absorbţie al substanţei 2 la lungimea de undă λ_2;

E^{λ_1} — extincţia specifică a amestecului citit la lungimea de undă λ_1;

E^{λ_2} — extincţia specifică a amestecului citit la lungimea de undă λ_2.

Pentru calculul celor două concentraţii s-a folosit următorul sistem-matrice, cu obţinerea unor soluţii generale ale unui sistem de două ecuaţii cu două necunoscute:

$$C_1 = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_2^{\lambda_1} & E^{\lambda_1} \\ \varepsilon_2^{\lambda_2} & E^{\lambda_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1^{\lambda_1} & \varepsilon_2^{\lambda_1} \\ \varepsilon_1^{\lambda_2} & \varepsilon_2^{\lambda_2} \end{vmatrix}} = -\frac{\varepsilon_2^{\lambda_1} E^{\lambda_2} - \varepsilon_2^{\lambda_2} E^{\lambda_1}}{\varepsilon_1^{\lambda_1} \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \varepsilon_2^{\lambda_1}}$$

$$C_2 = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_1^{\lambda_1} & E^{\lambda_1} \\ \varepsilon_1^{\lambda_2} & E^{\lambda_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1^{\lambda_1} & \varepsilon_2^{\lambda_1} \\ \varepsilon_1^{\lambda_2} & \varepsilon_2^{\lambda_2} \end{vmatrix}} = \frac{\varepsilon_1^{\lambda_1} E^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} E^{\lambda_1}}{\varepsilon_1^{\lambda_1} \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \varepsilon_2^{\lambda_1}}$$

Calculele se pot efectua folosind atît valorile coeficienţilor molari de absorbţie, cît şi extincţiile specifice ale substanţelor respective. Valorile concrete sînt următoarele:

$e_1^{\lambda_1} = 420{,}1 \qquad \varepsilon_1^{\lambda_1} = 13\,401{,}19 \qquad \lambda_1 = 352$ nm

$e_2^{\lambda_1} = 377{,}3 \qquad \varepsilon_2^{\lambda_1} = 9\,281{,}58 \qquad \lambda_2 = 403$ nm

$e_1^{\lambda_2} = 68{,}5 \qquad \varepsilon_1^{\lambda_2} = 2\,185{,}15$

$e_2^{\lambda_2} = 346{,}8 \qquad \varepsilon_2^{\lambda_2} = 8\,531{,}28$

unde e are semnificaţia unei extincţii specifice.

Practica industrială solicită concentraţii procentuale; de aceea calculele au fost efectuate cu valorile extincţiilor specifice. Substanţa 1 este considerată 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilida, iar substanţa 2 este considerată 2-nitro-5-feniltioanilina.

S-au trasat curbele de etalonare pe domeniile de concentraţii cuprinse între 20 şi 2% 2-nitro-5-feniltioanilină în 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidă.

Pentru verificarea metodei s-au preparat cinci amestecuri de soluţii în care cantitatea de 2-nitro-5-feniltioanilină este în jurul valorii de 4%. S-au folosit substanţe pure, obţinute prin recristalizări repetate, pînă la punctul de topire corespunzător şi puritate cromatografică. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE CALCULULUI STATISTIC PRIVIND DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A AMESTECULUI DE 2-NITRO-5-FENILTIOMETOXIACETANILIDĂ ŞI 2-NITRO-5-FENILTIOANILINĂ

Nr. crt.	λ, nm	2-nitro-5-feniltioanilină, % gr.	2-nitro-5-feniltioanilină găsită, % gr.	Eroarea faţă de valoarea medie
1	352 şi 403	4,2	4,15	+0,106
2	352 şi 403	4,1	4,2	+0,156
3	352 şi 403	3,9	3,8	−0,244
4	352 şi 403	4,0	4,07	+0,026
5	352 şi 403	3,8	4,0	+0,044

Pentru stabilirea preciziei metodei, s-au aplicat metodele calculului statistic, calculînd abaterea-standard şi domeniul de încredere pentru un nivel de probabilitate de 95% şi pentru cinci determinări conform distribuţiei Student:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \; ; \qquad S = 0{,}156$$

$$t_\alpha \cdot S_{\bar{x}} = 2{,}776 \cdot 0{,}073 = 0{,}195$$

$$A = \bar{x} \pm t_\alpha S_{\bar{x}}$$

$$A = 4{,}044 \pm 0{,}195; \quad 3{,}85 < A < 4{,}239$$

$$\bar{x} = 4{,}044$$

$$\alpha = 0{,}95$$

$$t_\alpha = 2{,}776$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}; \quad S_{\bar{x}} = 0{,}0703$$

unde:

n este numărul de cazuri;
X_i — valorile individuale ale lui X;
S — abaterea-standard;
$\bar{X}$ — valoarea medie;
$S_{\bar{X}}$ — abaterea-standard a mediei;
A — valoarea adevărată

Valoarea estimată a abaterii-standard este de 0,16 şi demonstrează precizia metodei, precizie ce rămîne valabilă pînă la concentraţii de minimum 2% 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidă. Sub această valoare, erorile de determinare sînt mari. Determinările au fost făcute pe un spectrofotometru UV Specord Vis Carl Zeiss Jena. Au fost folosite cuve de 1 cm, utilizînd metanolul ca solvent, pentru toate soluţiile preparate.

Metoda spectrofotometrică de analiză a amestecului a fost completată cu o metodă cromatografică în strat subţire, în cazurile în care cantitatea de 2-nitro-5-feniltioanilină scade sub valoarea de 2%. Metoda este semicantitativă. Cromatogramele sînt executate pe plăci de sticlă pe care s-a aplicat un strat de silicagel GF_{254} Merck. Developant optim este amestecul benzen-acetonă în proporţie de 50:1, iar revelarea se realizează prin citire în lumină UV la $\lambda = 254$ nm. Aprecierea cantităţii de amină existentă în probă se face prin compararea intensităţii spotului cu o serie de spoturi-etalon de 0,5, 1, 1,5 şi 2% 2-nitro-5-feniltioanilină.

Bibliografie

1. FOURNEAU, E., TREFOUEL, M. şi WANCOLLE, A., Bull. Soc. Chem. 47, 1930, p. 746
2. REYNOLD, C. T. şi BAUMAN, R. A., J. Org. Chem. 12, 1947, p. 799.

Intrat în redacţie: 18.I.1988

cronică

Sub egida UNESCO, în perioada 29 mai — 2 iunie 1989, a avut loc la Drujba-Varna, în R. P. Bulgaria, „Conferinţa internaţională în domeniul bateriilor acide cu plumb — LABAT-89", organizată de Academia de Ştiinţe din Sofia.

Această manifestare de prestigiu s-a bucurat de o largă participare a specialiştilor din domeniul acumulatoarelor plumb—acid sulfuric, atît din ţara gazdă — R. P. Bulgaria, cît şi din întreaga lume. Au fost prezenţi circa 300 de specialişti — din cercetare, proiectare, învăţămînt şi producţie — din 31 de state ale lumii.

Lucrările Conferinţei s-au desfăşurat pe parcursul a cinci zile, tematica lucrărilor prezentate abordînd practic toate aspectele legate de tehnologiile de fabricare a acumulatorului plumb—acid sulfuric, oferind o imagine clară a stadiului actual în lume, al acestui domeniu. Astfel, cele 100 de lucrări au fost grupate în 12 tematici, după cum urmează: (I) Placa pozitivă; (II) Electrodul lucios; (III) Modelare matematică; (IV) Placa negativă; (V) Metode de măsură; (VI) Baterii plumb—acid etanşe. Recombinarea gazelor; (VII) Tehnologii; (VIII) Noi aplicaţii; (IX) Noi sisteme de putere pe bază de plumb; (X) Echipament; (XI) Testarea bateriilor; (XII) Diverse.

Lucrările susţinute în cadrul tematicilor I, II şi IV au pus în evidenţă influenţa unor elemente de aliere (Sb, Ca, Sn etc.), a diverşilor aditivi în electrolit, precum şi a unor activatori şi inhibitori din masa activă a electrodului pozitiv asupra proceselor de electrod care au loc la placa pozitivă, respectiv la cea negativă a acumulatorului Pb—H_2SO_4.

În cadrul tematicii III au fost descrise încercări de modelare matematică a proceselor de electrod, care au loc la cele două plăci ale bateriei, precum şi încercări de optimizare a principalelor caracteristici tehnice ale bateriilor acide cu plumb.

Comunicările expuse în cadrul tematicii V au prezentat noi metode de măsură a unor parametri electrici ai acumulatorului, de exemplu: rezistenţa internă a bateriei la încărcare şi descărcare, capacitatea la timp de descărcare scurt etc.

Tematica VI a cuprins comunicări referitoare la noi tipuri de acumulatoare acide etanşe, precum şi la noi metode de preîntîmpinare a neajunsurilor acestor tipuri de baterii, în special a degajării de gaze la electrozi.

Comunicările prezentate în cadrul tematicilor VII ÷ XI au descris noi tehnologii de fabricare şi noi domenii de utilizare a bateriilor acide cu plumb, noi surse de putere pe bază de plumb, metode moderne de testare a funcţionării bateriilor, precum şi aspecte legate de realizarea echipamentului necesar fabricilor de acumulatoare plumb—acid sulfuric.

Tematica XII a cuprins cîteva comunicări cu caracter general, privind istoricul dezvoltării acumulatorului plumb-acid sulfuric în Europa, India şi Turcia.

România a fost prezentă la această conferinţă internaţională cu 4 lucrări ştiinţifice, care s-au bucurat de un deosebit interes, şi anume:

„Studiul proceselor de electrod în sistemul Pb/H_2SO_4 + aditivi" şi „Modelarea matematică a curbelor curent-potenţial obţinute în sistemul Pb/H_2SO_4", autori: S. Sternberg, L. Apăteanu şi V. Brânzoi, de la Institutul Politehnic-Bucureşti şi Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti.

„Influenţa ionilor perclorat asupra electroformării plăcilor pozitive pastate din bateriile acide cu plumb", autor: G. A. Mateescu de la Întreprinderea „Acumulatorul" — Bucureşti.

„Sistem de testare, asistat de microcomputer, pentru baterii electrochimice", autori: P. Cristea, R. Tuduce, L. Câmpeanu şi C. Mihai, de la Institutul Politehnic-Bucureşti.

Confruntarea directă a rezultatelor obţinute de specialiştii români cu cele prezentate de specialişti din alte ţări au evidenţiat faptul că cercetarea ştiinţifică românească se desfăşoară la un înalt nivel calitativ, fiind competitivă pe plan intern şi internaţional.

Cele 100 de lucrări expuse în cadrul conferinţei, schimbul de păreri şi discuţiile ştiinţifice purtate cu specialişti de prestigiu din alte ţări au furnizat informaţii deosebit de utile cu privire la stadiul în lume al lucrărilor referitoare la întreaga tematică a conferinţei în general, la mecanismul proceselor care au loc la placa negativă şi la cea pozitivă din acumulatorul plumb—acid sulfuric, precum şi la modelarea matematică a bateriilor acide cu plumb, în special.

Avîndu-se în vedere complexitatea deosebită a proceselor care au loc în bateriile acide cu plumb, aria largă de utilizare a acestor surse de energie, precum şi avantajele pe care le oferă comparativ cu alte tipuri de surse de putere, problemele îmbunătăţirii performanţelor tipurilor de acumulatoare existente, a realizării de noi tipuri şi tehnologii, a diversificării ariei de aplicabilitate, rămîn probleme de actualitate şi de viitor.

L. APĂTEANU

MARIUS SĂLĂJAN
EUGENIA GAVRILĂ
EMIL CHIFU

Coalescenţa picăturilor în condiţii de microgravitaţie simulată

C.Z.: 541.18.041.3

Viscozitatea, tensiunea interfacială şi prezenţa surfactanţilor influenţează coalescenţa picăturilor în condiţii de microgravitaţie simulată. Experimentele au fost realizate atît cu picături captive, cît şi cu picături libere, fenomenul de coalescenţă urmărindu-se prin cinematografiere. Introducerea în faza dispersă (picături) a unui surfactant, care se poate transfera în faza continuă (mediul de dispersie), are drept efect destabilizarea sistemului.

The viscosity, the interfacial tension and the presence of the surfactants affect the coalescence of the droplets under conditions of simulated microgravity. The experiments have been performed both with captive and with free droplets and the coalescence phenomenon has been studied by shooting. A surfactant fed in the disperse phase (droplets) may be transfered in the continuous phase (dispersing medium) and determines the destabilization of he system.

Вязкость, поверхностное натяжение и присутствие ПАВ влияют на коалесценцию капель в условиях симулированной микрогравитации. Опыты были выполнены как со связанными, так и со свободными каплями, причем за феноменом коалесценции следили кинематографически. Введение в дисперсную фазу (капли) какого-либо ПАВ, который может быть перенесен в непрерывную фазу (среда дисперсии) приводит к дестабилизации системы.

Fenomenul de coalescenţă a picăturilor este intens studiat, datorită implicării lui în numeroase procese care prezintă interes teoretic şi practic [1].

S-a arătat că timpul de coalescenţă este determinat de drenajul filmului cuprins între cele două interfeţe [1]. Principalii factori care influenţează viteza de drenaj sînt: viscozitatea fazelor, razele picăturilor, tensiunea interfacială şi prezenţa surfactanţilor.

Faţă de lucrări anterioare [2, 3], referitoare la coalescenţa unei picături la o interfaţă lichid/lichid plană, în acest studiu s-a urmărit cu precădere rolul surfactanţilor în stabilizarea filmului dintre picături, în condiţiile unui transfer de masă interfazic. Lucrîndu-se în condiţii de echidensitate a fazelor, au fost simulate condiţii de microgravitaţie.

Este cunoscut faptul că, în condiţii terestre, emulsiile sînt instabile şi prezenţa surfactanţilor le poate conferi stabilitate. Contrar acestui comportament, în condiţii de microgravitaţie, emulsiile sînt foarte stabile, aşa cum au dovedit experimentele spaţiale realizate la bordul staţiei Skylab 4 [4]. Ca urmare, în aceste condiţii se pot obţine, prin solidificarea unui lichid conţinînd picături uniform distribuite, unele materiale cu proprietăţi speciale. În anumite scopuri însă, cum ar fi cel de separare, este necesară destabilizarea sistemului dispers şi, de aceea, acest aspect a fost urmărit în cadrul experimentelor efectuate.

Partea experimentală

Experienţele au fost conduse în două variante, în condiţii de microgravitaţie simulată:

— coalescenţa picăturilor ataşate de capătul tubului de formare;

— coalescenţa picăturilor libere.

Prima tehnică experimentală este descrisă în literatură pentru cazul picăturilor forţate să se apropie [1, 5—7]. În cazul experimentului efectuat de autori, însă, presiunea asupra lichidului din tuburile de formare a picăturilor încetează în momentul atingerii acestora. Cea de-a doua variantă de experiment nu este abordată în maniera utilizată de autori, în sensul că în prezentul studiu se urmăreşte fenomenul de coalescenţă a două picături singulare, care nu suferă influenţa ansamblului de picături vecine (cum este cazul coalescenţei din emulsii).

S-au utilizat sisteme (tabelul 1) cu caracteristici care au permis evidenţierea modului în care diferiţii factori (viscozitatea, gradientul de tensiune interfacială şi concentraţia de surfactant) influenţează procesul.

Chim. MARIUS SĂLĂJAN, dr. ing. EUGENIA GAVRILĂ şi prof. dr. chim. EMIL CHIFU, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Tehnologie Chimică

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE SISTEMELOR PENTRU TEMPERATURA DE 20°C

Sistem	Mediu exterior	ρ, g.cm^{-3}	η, cP	Picătura 1	η, cP	σ, mN/m	Picătura 2	η, cP	σ, mN/m
1	H_2O (21%) + C_2H_5OH (79%)	0,86	2,31	UP	65,37	6,44	UP	65,37	6,44
2	H_2O (20,5%) + C_2H_5OH (79%) + D (0,5%)	0,86	2,31	UP	65,37	—	UP	65,37	—
3	H_2O (21%) + C_2H_5OH (79%)	0,86	2,31	UP + D(0,03%)	65,37	—	UP + D (0,03%)	65,37	—
4	H_2O (92%) + $NaNO_3$ (8%)	1,05	1,00	$C_6H_5CH_2OH$	6,33	4,78	C_6H_6 (74%) + CCl_4 (26%)	0,74	36,13
5	H_2O (20,5%) + C_2H_5OH (79%) + D (0,5%)	0,86	2,31	UP	65,37	—	UP + D (2%)	65,37	—
6	H_2O (92%) + $NaNO_3$ (8%)	1,05	1,00	C_6H_6 (74%) + CCl_4 (26%)	0,74	36.13	C_6H_6 (74%) + CCl (24%) + D (2%)		14,65
7	G (85%) + H_2O (15%)	1,22	110,0	C_6H_6 (52%) + CCl_4 (48%)	0,82	20,8	C_6H_6 (52%) + CCl_4 (46%) + D (2%)	0,82	14,8
8	H_2O (92%) + $NaNO_3$ (8%)	1,05	1,00	US (40%) + C_6H_5Cl (60%)	172,2	22,12	$C_6H_5CH_2OH$ (82,5%) + C_6H_5Cl (17,5%)	3,04	7,28
9	H_2O (92%) + $NaNO_3$ (8%)	1,05	1,00	C_6H_6 (74%) + CCl_4 (26%)	0,74	36,13	$C_6H_5CH_2OH$	6,33	4,78

Compoziția soluțiilor de $NaNO_3$ este redată în % gr., iar a celorlalte sisteme, în % vol. UP – ulei de parafină; US – ulei siliconic; G – glicerină; D – Dowfax.

Densitățile lichidelor au fost determinate picnometric, iar viscozitățile au fost măsurate cu viscozimetrul Ubbelhode cu nivel suspendat.

Tensiunile interfaciale au fost măsurate, în funcție de natura sistemului, printr-o metodă de ascensiune capilară [8] adaptată la condiții de echidensitate (direct), prin metoda picăturii atîrnate și a inelului (prin interpolare). Datele experimentale au fost prelucrate cu programe adecvate pe calculator.

Dispozitivul experimental (fig. 1) este similar celuî descris anterior [3], cu unele adaptări. Astfel, pentru urmărirea coalescenței picăturilor libere, dispozitivul (fig. 1, *a*) este compus din: cuvă termostatată cu pereți din sticlă optică *(1)*; tub capilar *(2)*, atașat la o seringă *(3)*, acționată de un șurub micrometric *(4)*, pentru formarea picăturilor; cameră cinematografică *(5)* și sursă de lumină *(6)*. Părțile componente ale dispozitivului au fost montate pe un banc optic *(7)*. Coalescența picăturilor atașate s-a studiat cu un dispozitiv experimental parțial modificat, în sensul că în locul componentelor *(2)* și *(3)* s-a utilizat un sistem format din două tuburi în formă de L *(2')*, atașate la două seringi *(3')*, acționate simultan tot prin intermediul șurubului micrometric *(4)*. Filmarea fenomenului s-a efectuat cu un aparat de tip ARRIFLEX-16, cu viteză de înregistrare de 50 imagini/s. Pentru a se obține o imagine de mărime corespunzătoare, s-a folosit un obiectiv de 2,8/125 mm cu o lentilă adițională adecvată, iar ca sursă de lumină, un bec cu halogen.

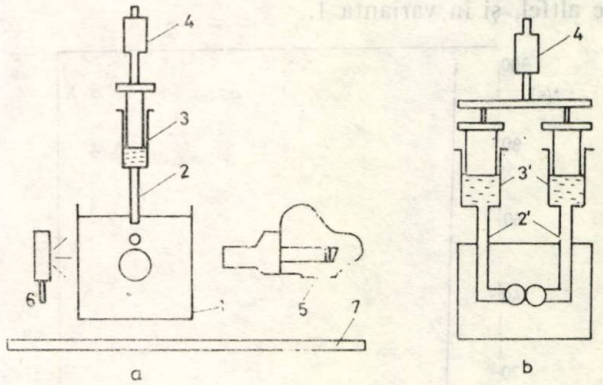


Fig. 1. Schița dispozitivului experimental.

Substanțele utilizate au fost de puritate p.a., de proveniență „Reactivul'' — București sau Fluka AG (ulei siliconic DC-200).

Rezultate și discuții

Datele obținute prin filmare vor fi prezentate în continuare pentru cele două variante.

1. *Coalescența picăturilor („captive'') atașate*

Față de coalescența picăturii la interfața plană, această tehnică are avantajul formării unei interfețe proaspete, înaintea fiecărui eveniment. Acest fapt conduce la reproductibilitatea timpilor de coalescență, situație neîntîlnită în cazul interfeței plane [7]. Timpul de coalescență — t_c — s-a considerat ca fiind durata dintre momentul atingerii picăturilor

— sesizat vizual pe pelicula cinematografică — şi cel al ruperii filmului de lichid. Procesul continuă apoi pînă la contopirea picăturilor.

S-a constatat că, în cazul sistemului necontaminat (sistemul 1), coalescenţa picăturilor formate din aceeaşi fază se produce la un timp de ordinul zecilor de minute ($t_c > 20$ min). Chiar în condiţiile contaminării mediului exterior (sistemul 2), filmul de lichid dintre picături este stabil, şi coalescenţa nu se produce nici în zeci de minute.

Dacă surfactantul este prezent în picături, fenomenul se petrece cu o viteză considerabilă ce creşte pe măsură ce se măreşte concentraţia de surfactant. Din figura 2 se observă că pentru concentraţii de surfactant mai mari de 0,025% D (Dowfax) în UP (ulei de parafină) coalescenţa decurge practic instantaneu. Pentru unul dintre sistemele reprezentate în figura 2 (sistemul 3) sînt redate în fotograma 3 cîteva etape ale procesului.

Între picăturile formate din componenţi diferiţi (sistemul 4) coalescenţa are loc foarte rapid (picături cu razele $R_1 = R_2 = 3{,}9$ mm, $t_c = 0{,}1$ s), caracterizată printr-o amestecare vehementă a picăturilor şi, în unele cazuri, chiar prin desprinderea de pe tub a uneia dintre ele.

Se remarcă faptul, că fenomenul decurge rapid în cazul în care surfactanţii (D sau alcool benzilic) prezenţi în picături sînt solubili în faza continuă.

2. *Coalescenţa picăturilor libere*

În cazul sistemului necontaminat (sistemul 1), coalescenţa practic nu are loc, fenomen observat de altfel, şi în varianta 1.

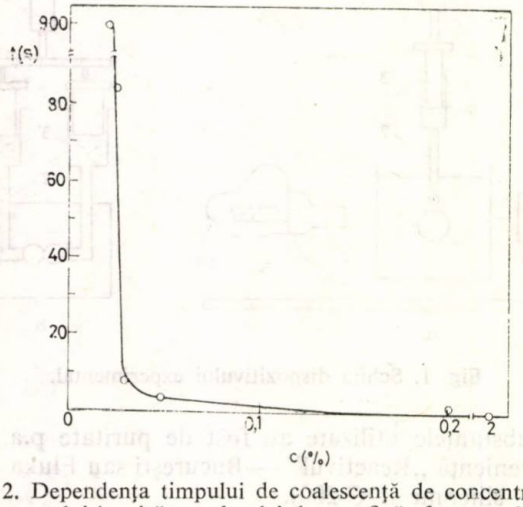


Fig. 2. Dependenţa timpului de coalescenţă de concentraţia surfactantului în picătura de ulei de parafină; faza continuă: soluţie apoasă de etanol.

Pentru sistemele avînd faza continuă necontaminată (soluţia apoasă de etanol) şi picături de ulei de parafină contaminat, se constată o coalescenţă rapidă. Variantele în care surfactantul este prezent numai într-una din picături sau în ambele, dar în concentraţie mai mare decît 0,025% D, conduc la viteze de coalescenţă comparabile.

În condiţiile contaminării uneia dintre picături şi a mediului exterior (sistemul 5), se constată o uşoară întîrziere în comparaţie cu situaţia în care mediul exterior nu a fost contaminat. Desfăşurarea procesului este ilustrată în figura 4.

Influenţa viscozităţii fazelor şi a tensiunii interfaciale s-a dedus din studiul coalescenţei în condiţiile în care fazele au viscozităţi mici şi apropiate, iar diferenţa de tensiune interfacială picătură/mediu extern diferă mult de la o picătură la alta (sistemul 6). În acest caz, coalescenţa are loc într-un interval de timp de sub o secundă, urmată de o amestecare vehementă a picăturilor.

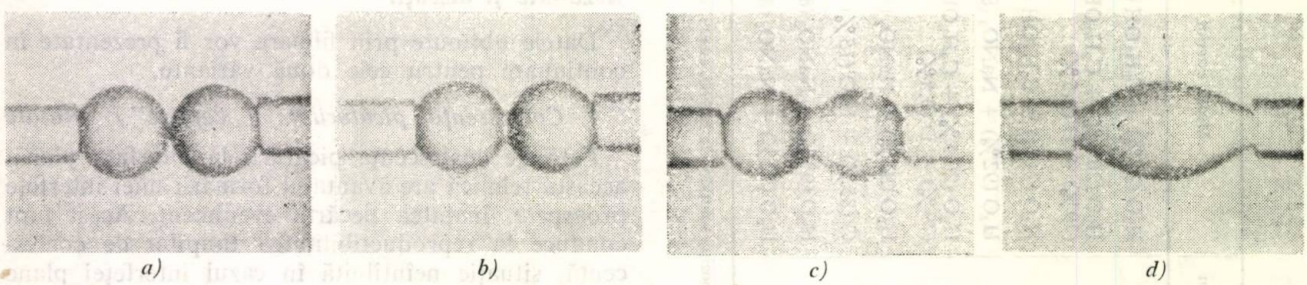
Dacă faza continuă are viscozitate foarte mare, iar tensiunea interfacială este relativ coborîtă (sistemul 7), se constată o creştere a timpului de coalescenţă şi o contopire rapidă a picăturilor, datorată viscozităţii reduse a fluidului care le compune. Atenuarea în scurt timp a activităţii superficiale (fig. 5), ulterioară înglobării, îşi găseşte explicaţia în viscozitatea ridicată a fazei continue.

Frînarea activităţii superficiale este observată şi în condiţiile unei viscozităţi ridicate a lichidului din picături (sistemul 8). Pentru acest sistem, datorită diferenţei mari de tensiune interfacială între faze, s-a înregistrat un timp de coalescenţă foarte scurt.

O manifestare complexă de disipare a energiei superficiale se pune în evidenţă (fig. 6) în cazul sistemului 9, pentru care viscozităţile fazelor sînt mici, iar diferenţa de tensiune interfacială este mare.

Datele experimentale prezentate, privitoare la coalescenţa picăturilor în condiţii de microgravitaţie simulată (în cele două variante), evidenţiază calitativ sensul în care viscozitatea şi tensiunea interfacială influenţează procesul. Acesta este în acord cu cel semnalat în literatură pentru coalescenţa în condiţii terestre [1].

S-a demonstrat, de asemenea, că, în condiţiile în care un surfactant, prezent iniţial în picătură, se poate transfera în faza exterioară, procesul de



a) *b)* *c)* *d)*

Fig. 3. Coalescenţa picăturilor ataşate. Sistemul 3; razele picăturilor $R_1 = R_2 = 3{,}4$ mm; $t_c = 7{,}6$ s; *a)* $t = 7{,}6$ s; *b)* $t = 7{,}62$ s; *c)* $t = 7{,}64$ s; *d)* $t = 7{,}84$ s.

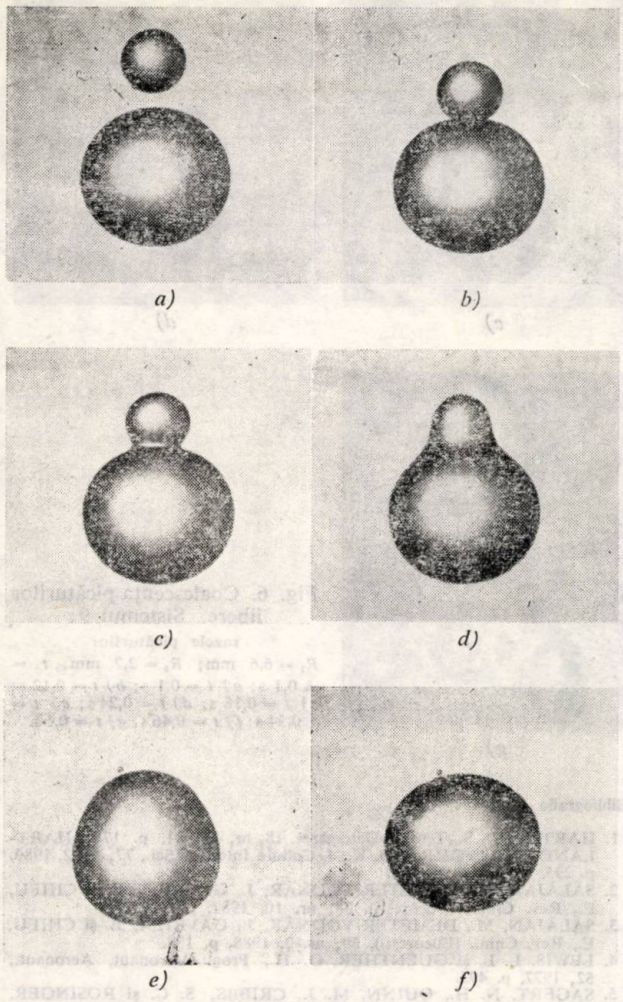


Fig. 4. Coalescenţa picăturilor libere. Sistemul 5: razele picăturilor R_1 = 10,5 mm; R_2 = 4,7 mm; t_c = 1,24 s; *a)* înainte de contact; *b)* t = 1,24 s; *c)* t = 1,28 s; *d)* t = 1,34 s; *e)* t = 1,44 s; *f)* t = 1,74 s.

coalescenţă este favorizat. Destabilizarea se explică prin aceea că, la transferul surfactantului din picătură în film, acesta din urmă, avînd volum mic, are o concentraţie mai mare de surfactant decît restul fazei continue (fig. 7, *a*). Ca urmare, gradientul de tensiune interfacială realizat accentuează drenajul (a se vedea sensul forţei din fig. 7, *b*), conducînd la o coalescenţă rapidă [1].

În condiţii de microgravitaţie simulată, ca şi în condiţii terestre [9, 10], s-au constatat diferite forme de activitate interfacială induse de gradienţi de tensiune, cum sînt: translaţia picăturii, deformarea picăturii şi apariţia undelor superficiale (fig. 6), ruperea picăturii (fig. 6), oscilaţii (fig. 4), scurgerea superficială (fig. 6).

În literatura de specialitate nu au apărut studii de coalescenţă a picăturilor în condiţii de microgravitaţie. Toate lucrările, experimentale sau teoretice, se referă la coalescenţa în sisteme formate din faze cu densităţi diferite. Ca urmare, forţele gravitaţionale sînt implicate în fenomenul de coalescenţă.

De asemenea, s-a urmărit coalescenţa picăturilor mici (R<0,2 cm) şi a celor care sînt presate una spre cealaltă, fie datorită forţei rezultate din diferenţa de densitate a fazelor (v. emulsiile), fie a presiunii de injectare a picăturilor.

Abordările teoretice [6, 7, 11,12], referitoare la aceste tipuri de experimente, stabilesc ecuaţii pe baza cărora se pot calcula grosimea filmului dintre picături sau duratele diverselor etape ale coalescenţei. Se prevede că timpul de coalescenţă creşte cu: diametrul picăturii, viscozitatea filmului drenat, scăderea tensiunii interfaciale şi a tăriei forţelor London — van der Waals, precum şi cu diferenţa de densitate dintre faze.

Nici unul dintre aceste modele elaborate pentru descrierea fenomenului de coalescenţă nu este adecvat pentru a interpreta cantitativ datele acestei lucrări. Aceasta, deoarece în condiţii de simulare a imponderabilităţii, în aproximaţia Plateau ($\Delta\rho$ = = 0), şi în cazul utilizării unor picături cu rază mare (R:0,3÷1,1 cm) premisele modelelor din literatură nu sînt adecvate condiţiilor noastre experimentale. Numai sub raport calitativ, sensul în care diverşi factori influenţează timpul de coalescenţă este în acord cu prevederile teoriilor existente.

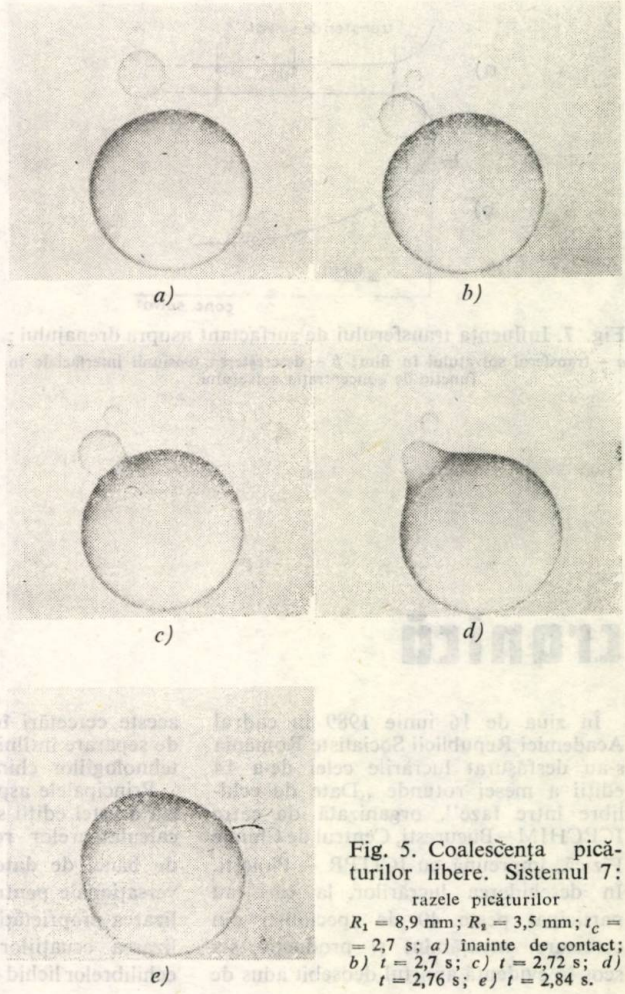


Fig. 5. Coalescenţa picăturilor libere. Sistemul 7: razele picăturilor R_1 = 8,9 mm; R_2 = 3,5 mm; t_c = = 2,7 s; *a)* înainte de contact; *b)* t = 2,7 s; *c)* t = 2,72 s; *d)* t = 2,76 s; *e)* t = 2,84 s.

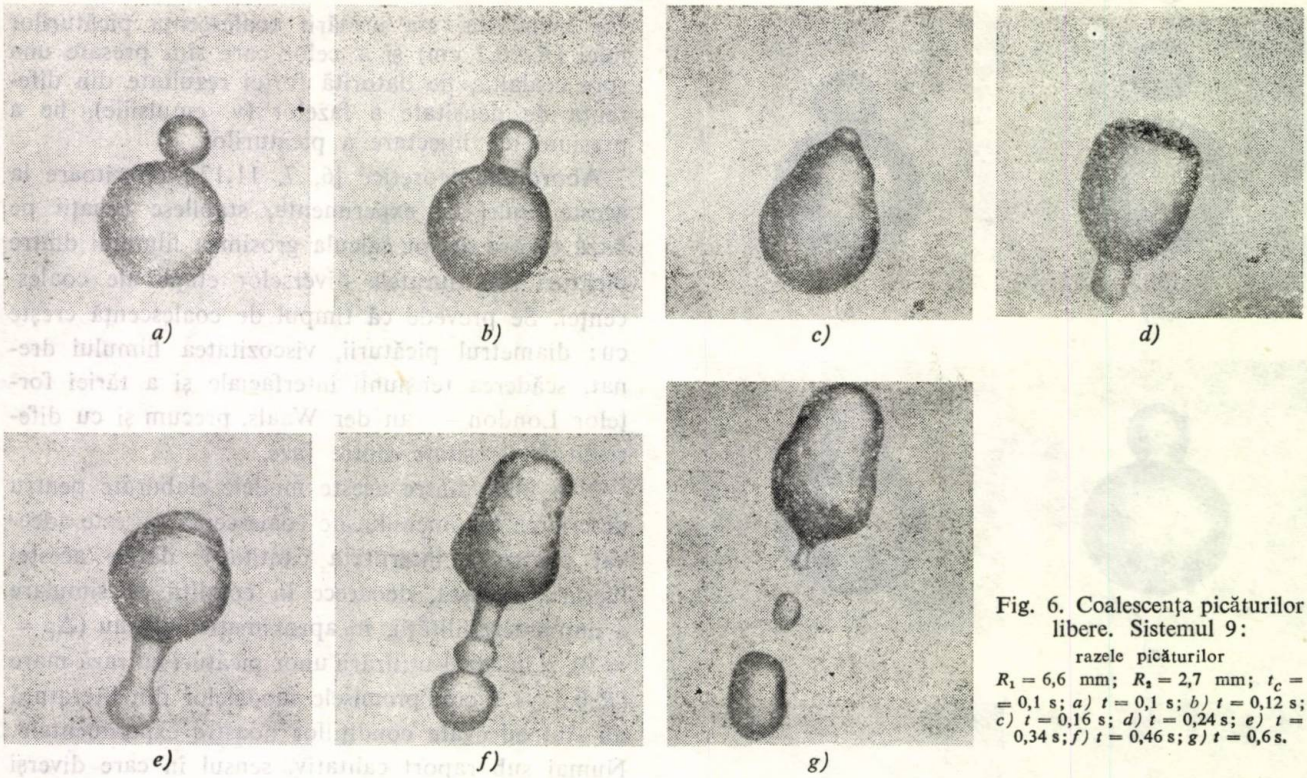


Fig. 6. Coalescenţa picăturilor libere. Sistemul 9: razele picăturilor $R_1 = 6,6$ mm; $R_2 = 2,7$ mm; $t_c = 0,1$ s; *a)* $t = 0,1$ s; *b)* $t = 0,12$ s; *c)* $t = 0,16$ s; *d)* $t = 0,24$ s; *e)* $t = 0,34$ s; *f)* $t = 0,46$ s; *g)* $t = 0,6$ s.

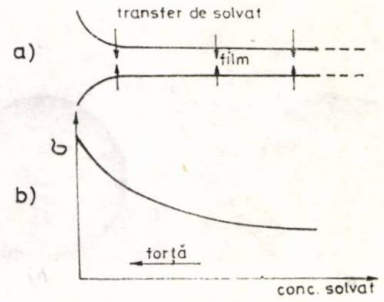


Fig. 7. Influenţa transferului de surfactant asupra drenajului: *a* — transferul solvatului în film; *b* — descreşterea tensiunii interfaciale în funcţie de concentraţia solvatului.

Bibliografie

1. HARTLAND, S., Tenside Detergents, **18**, nr. 4, 1981, p. 178; HARTLAND, S. şi VOHRA, D. K., J. Colloid Interface Sci., **77**, nr. 2, 1980, p. 295.
2. SĂLĂJAN, M., DEMETER-VODNÁR, J., GAVRILĂ E. şi CHIFU, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 10, 1987, p. 882.
3. SĂLĂJAN, M., DEMETER-VODNÁR, J., GAVRILĂ, E. şi CHIFU, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 2, 1988, p. 138.
4. LEWIS, L. L. şi GUENTHER, O. H., Prog. Astronaut, Aeronaut., **52**, 1977, p. 495.
5. SAGERT, N. H., QUINN, M. J., CRIBBS, S. C. şi ROSINGER, E. L. J., Foams. Proc. Symp., 1975 (Publ. 1976), p. 147.
6. SAGERT, N. H. şi QUINN, M. J., Can. J. Chem. Eng., **56**, 1978, p. 679.
7. SAGERT, N. H. şi QUINN, M. J., Can. J. Chem. Eng., **57**, 1979, p. 29.
8. MASON, G. şi CLARK, W. C., Chem. Eng. Sci., **20**, 1965, p. 859.
9. VALENTINE, R. S., SATHER, N. F. şi HEIDEGER, W. J., Chem. Eng. Sci. **20**, 1965, p. 719.
10. CHIFU, E., STAN, I., FINTA, Z. şi GAVRILĂ, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 8, 1980, p. 765, CHIFU, E., STAN, I., FINTA, Z. şi GAVRILĂ, E., J. Colloid Interface Sci., **93**, nr. 1, 1983, p. 140.
11. IVANOV, I. B., Pure Appl. Chem., **52**, 1980, p. 1 241.
12. CHEN, J-D., HANN, P. S. şi SLATTERY, J. C., AIChE J., **52**, nr, 4, 1984, p. 622.

Intrat în redacţie: 6.VI.1988

cronică

În ziua de 16 iunie 1989 în cadrul Academiei Republicii Socialiste România s-au desfăşurat lucrările celei de-a 14 ediţii a mesei rotunde „Date de echilibre între faze", organizată de către ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Chimie Fizică, împreună cu ICITPR — Ploieşti. În deschiderea lucrărilor, la care au participat peste 40 de specialişti din cercetare, învăţământ şi producţie, s-a scos în evidenţă aportul deosebit adus de aceste cercetări în domeniul proceselor de separare întîlnite atît de des în cadrul tehnologiilor chimice.

Principalele aspecte dezbătute cu ocazia acestei ediţii s-au referit la utilizarea calculatoarelor româneşti la realizarea de bănci de date, a programelor conversaţionale pentru generarea şi generalizarea proprietăţilor termodinamice, utilizarea ecuaţiilor de stare la calculul echilibrelor lichid — vapori, consistenţa datelor de echilibru, date experimentale de echilibre lichid — lichid şi lichid — vapori în sisteme binare şi multicomponente.

Prin bogatul conţinut de idei al lucrărilor expuse şi schimbul viu de opinii prilejuit de cea de-a 14-a ediţie a mesei rotunde „Date de echilibre între faze", întîlnirea a reuşit să facă cunoscute realizările diferitelor colective.

D. I. MARCHIDAN

THEODOR DELEANU

Aplicarea statisticii la regresia liniarizabilă în chimie*

C.Z.: 519.2:66

Se analizează limitele aplicabilităţii statisticii colectivităţilor cu număr relativ mic de date, la estimarea unor caracteristici în ştiinţele experimentale. Se are în vedere ponderarea specifică în cazul regresiilor liniarizabile. Se discută aplicabilitatea unei metode dezvoltate într-o lucrare anterioară privind obţinerea unor estimări verosimile.

The limits of the application of the statistics with a relatively low number of data to the estimation of certain characteristics in the experimental sciences is analysed. The specific weight of the linearizable regression is considered. The possibility of applying a previously developed method to the obtaining of likelihood estimations is discussed.

Рассматриваются пределы применимости статистики общностей с относительно малым числом данных для оценки некоторых характеристик в экспериментальных науках. Имеется в виду удельное пондерирование в случае линеаризируемых регрессий. Обсуждается применимость метода, описанного в одной из предшествующих работ, для получения правдоподобных оценок.

Într-o lucrare anterioară s-a propus o metodă de estimare a entropiei (informaţionale) a rezultatelor experimentale [1]. Pe baza lucrărilor lui Onicescu asupra noţiunii de „energie informaţională" [2, 3], se ivesc probleme de o neaşteptată însemnătate pentru elaborarea unei metode, adesea mai exacte, de estimare statistică [4].

În lucrarea [1], s-a adoptat ca punct de plecare o serie de principii de bază, şi anume: elementele de studiu sînt fapte observabile; un text ştiinţific descrie un aspect al fenomenelor pe baza unui model adaptat; examinarea modelului adaptat se poate efectua şi pe o cale indirectă, prin studierea unui text ştiinţific redactat corect; se exprimă în acest scop o probabilitate, numită a discordanţei, în acord cu noţiunea considerată; această probabilitate conduce la un proces de eliminare selectivă a rezultatelor experimentale aberante; există o limită peste care se ştie că nu se poate trece: este vorba de existenţa unei distribuţii gaussiene a erorilor rezultatelor experimentale.

Aplicaţiile avute în vedere se referă la procesele liniarizabile, adică la acelea în care, după aplicarea unor transformări, se poate utiliza regresia liniară. A doua aplicaţie are în vedere găsirea distribuţiei probabile, cînd se cunoaşte experimental o histogramă [5]. Această ultimă aplicaţie se va dezvolta într-o altă lucrare.

Generalizarea aplicării statisticii (ST) este condiţionată şi de unele aspecte specifice, care se vor dezvolta în continuare.

Colectivităţi interpretabile statistic

Procesele care sînt legate de diferite colectivităţi fac ca ST să aibă a importanţă generalizată. În contextul folosirii acestei metode, se porneşte de la principii simple. Mai întîi, pe de o parte, este vorba de un sistem în care se precizează în detaliu modul de desfăşurare a măsurătorilor. Pe de altă parte se au în vedere studii foarte abstracte, singurele care conferă legitimitate ST. Acesta este, de fapt, un dezavantaj al acestei metode. Fără o bază intuitivă, este greu să se asigure o flexibilitate satisfăcătoare a orientării preocupărilor în acest domeniu.

Concluzia este că, în general, problema se reduce la o distribuţie normală a abaterilor, în special la teste Student şi Fisher. Este, însă, posibil, în principiu, să se considere drept importante nu numai cele cîteva distribuţii devenite clasice. Este uşor de înţeles că fiecare colectivitate statistică are o distribuţie ST a ei proprie. Baza intuitivă care s-a amintit anterior presupune să se ia în consideraţie elementele esenţiale referitoare la o mare varietate de studii statistice. Se constată, însă, că acest ansamblu al exemplelor caracteristice ST este neaşteptat de restrîns. De aceea, trebuie să se ţină seamă de exemple din domenii foarte diferite: din viaţa socială, din industrie, din sistemele studiate prin procedee fizico-chimice etc.

* Lucrare prezentată la cel de-al III-lea Congres naţional de chimie, Bucureşti, 1988.

Fiz. THEODOR DELEANU, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice.

Se aduc adesea critici metodei celor mai mici pătrate. Această metodă, contrar scopului în care este folosită, poate da uneori rezultate mai puţin precise, de exemplu, comparativ cu metoda bazată pe relaţia lui Bayes [6].

Problema se pune cum să se aleagă ponderile $p_1, p_2, \ldots p_n \geqslant 0$, astfel încît mediile rezultatelor experimentale, $f_1, f_2 \ldots f_n$, să reprezinte valori cît mai exacte. Aceasta înseamnă să se obţină un minim al expresiei:

$$I = \sum p_i d_i^2 / \sum p_j; \; d_i = f_i - \bar{f} \qquad (1)$$

Valoarea minimă a sumei I corespunde unei anumite valori a mediei $\bar{f}$. Cel mai adesea, f_i reprezintă expresii de rezultate experimentale şi de unii parametri constanţi, dar necunoscuţi. În acest caz, se acceptă prin definiţie că $\bar{f}$ este mai întîi considerat formal drept nul $(\bar{f} = 0)$; în acest fel se calculează mai întîi valoarea minimă a lui I, în această alternativă se aleg convenabil parametrii constanţi care au fost menţionaţi. Aceşti parametri odată aleşi, se poate trece la calculul lui $\bar{f}$ şi, deci, a abaterii-medii pătratice I recalculate. În general, $\bar{f}$ astfel estimat nu va fi nul. Acest $\bar{f} \neq 0$ este cunoscut în literatura de specialitate sub numele de „medie deplasată" [7].

O importanţă esenţială are alegerea ponderilor p_i. Acesta este, de fapt, obiectul studiilor de verosimilitate. Este evident, de exemplu, că dacă se foloseşte spectrul UV al unei substanţe, în vederea unei dozări cantitative, se consideră valorile p_i mai mari corespunzătoare domeniului spectral pentru care precizia determinărilor este mai mare.

Nu se ştie, însă, întotdeauna dacă o valoare f_i este mai exactă decît alta f_j. Uneori, se poate accepta ipoteza cunoaşterii cu o suficientă precizie a legităţii după care decurge procesul studiat. Aceasta este punctul de vedere studiat într-o lucrare anterioară [4] pentru estimarea ponderilor p_i.

În general, mărirea preciziei estimării ST se poate face pe două căi:

— *I*. Se elimină rezultatele apreciate drept aberante. Aceasta înseamnă în mod obişnuit să se considere ponderile:

$$p_{i_1} = p_{i_2} = \ldots = p_{i_r} = 1; \; p_{i_{r+1}} = p_{i_{r+2}} = \ldots = p_{i_n} = 0 \qquad (2)$$

În [4] s-a adoptat un punct de vedere mai nuanţat al alternativei (I). Acesta corespunde de altfel şi sensului *ad literam* al verosimilităţii.

— *II*. Mai există, însă, şi sensul curent al verosimilităţii. Acesta porneşte de la presupunerea că se cunoaşte şi funcţia de densitate de probabilitate a repartiţiei abaterilor. Aceste funcţii mai îndeplinesc şi unele condiţii, de asemenea cunoscute, legate de presupusa verosimilitate. Aceste condiţii sînt expuse în mai toate tratatele privind ST [7, 8]. În general, calculele sînt foarte dificile şi puţin elocvente. De aceea, în final, se renunţă la aceste calcule şi se au în vedere doar cîteva tipuri de distribuţii, printre care distribuţia gaussiană are locul central.

În lucrarea anterioară [4] nu s-a presupus cunoscută funcţia densitate de probabilitate. Aceasta înseamnă că, formal, problema s-a pus diferit faţă de alternativa (*II*). În general, este interesant să se cunoască semnificaţia tuturor proceselor cu care se corelează o problemă specificată, aşa cum este şi cazul cu preocupările de ST. Sînt întrebări, desigur vechi, care pot căpăta astăzi răspuns. De una dintre ele s-a ocupat o lucrare anterioară [1]. Este vorba de cunoaşterea mediilor care sînt indicate să fie calculate. Mai interesează ce se înţelege printr-un ansamblu de mărimi aleatoare. Este vorba aici de ansamblul rezultatelor unor experienţe. Răspunsul riguros este bine cunoscut. În mod curent, se are în vedere „cîmpul borelian de probabilităţi" [9]. Prezintă interes nu numai înţelesul general, dar şi aspectul concret, verificabil, al acestui concept. În măsura posibilului, rezolvarea acestei probleme a fost dată de Wilcoxon (1945), precum şi de alţi autori pînă în (1952). Apare aici necesitatea unui studiu asupra flexibilităţii cu care poate fi aplicat testul Wilcoxon. Acesta figurează în programele curente ale majorităţii calculatoarelor, precum şi în mai toate cărţile de ST, la un loc cu celelalte teste, fără a se discuta însă diferenţa calitativă faţă de acestea* . Ideea centrală, intuitivă, privind ansamblele de abateri aleatoare, adică nesistematice, este legată de felul cum acestea se compensează parţial unele în raport cu celelalte, astfel încît ST să permită o mărire a preciziei estimărilor. Majoritatea abaterilor sînt, însă, pseudoaleatoare. Aceasta înseamnă că pe undeva poate să existe şi un factor sistematic ascuns, care va duce la o deviere, de asemenea sistematică, a estimării ST, faţă de cazurile reale. Statistica este, însă, limitată, chiar din punct de vedere probabilistic, dacă s-ar pune problema să se verifice recomandările făcute de ea privind intervalele de încredere. Dacă se dispune de mai multe variante de testare, este lesne de înţeles că va creşte gradul de încredere în recomandările făcute de ST.

Există domenii diferite de interes din punctul de vedere al tehnicii şi al statisticii [11]. În dirijarea unei întreprinderi relativ mici, se va prefera să se citească fişele redactate, fie şi în scopuri statistice, de exemplu, şi să se elimine defectele semnalate. În cazul analog al unor rezultate experimentale, o analiză făcută cu discernămînt poate să permită utilizatorului să aleagă una dintre valorile măsurate drept reprezentativă, în locul unei medii mai puţin sigure.

În cazul unei întreprinderi mari, este nevoie să se aleagă calea cea mai puţin defavorabilă. Calea de mijloc, este, în general, soluţia cea mai potrivită. Aceasta nu poate fi cunoscută simplu intuitiv în

* Există o critică referitoare la puterea acestui test. Se susţine că, în cazul particular al distribuţiei normale a abaterilor, testul Student ar fi (foarte puţin) mai puternic decît testul Wilcoxon. Doar un studiu axiomatic asupra originii şi semnificaţiei acestei mici diferenţe ar putea clarifica înţelesul acestei obiecţii şi dacă într-adevăr aceasta are o bază reală. Însemnătatea deosebită a acestui test rezultă însă chiar din demonstraţia care-i corespunde [7]. Se menţionează uneori pe scurt acest rezultat [10]. La un nivel de generalitate comparabil se situează şi testele de tipul propus de Wald. Acest gen de teste nu au căpătat însă însemnătatea testului Wilcoxon.

cazul unei întreprinderi mari. ST oferă baza pe care se poate elabora alegerea potrivită.* . Calea de mijloc rămîne o soluţie „bună pînă ce apare ceva „inexplicabil", căruia i se dă uneori şi numele de „criză". O întreprindere mare va trebui să creeze premisele pe baza cărora să se poată lua în viitor hotărîri mai judicioase decît felul insuficient cum a fost fundamentată pentru prezent alegerea căii de mijloc. „Întreprinderea" de care s-a vorbit poate avea ca echivalent şi o temă de cercetare. „Calea de mijloc" va avea drept corespondent şi o simulare relativ simplă printre consideraţiile din literatura de specialitate. Cel în cauză poate să abordeze, de fapt, şi o cale mai potrivită: să se bazeze pe aspectele esenţiale ale obiectului temei. Nu întotdeauna se poate stabili în timp util o legătură între înţelegere şi eficienţă. În multe situaţii nu se dispune de o evidenţă în care să se premită compararea unei situaţii anterioare cu noile realizări, pentru ca să se poată aprecia eficienţa acestora. Este clar că ST nu este singura premisă care să permită elaborarea „căii de mijloc". Se poate întîmpla ca ST să aibă o prioritate datorită unei motivaţii care fie şi întîmplător poate să intervină datorită caracterului aleator, efectiv, al evenimentelor analizate.

Regresii liniarizabile

Se are în vedere o generalizare a regresiei liniare, ţinîndu-se seamă şi de o proprietate specifică. Chiar şi în cazul regresiei liniare, există posibilitatea abordării problemei, pe căi diferite. Se presupune că se dispune de un set de determinări experimentale $[x_i, y_i]$, $i = 1, 2, \ldots N$ şi se caută să se estimeze două constante m, n, respectiv m', n', care figurează drept parametri de ajustare în funcţiunile:

$$f'' = y - mx - n; \quad f''' = x - m'y - n' \tag{3}$$

Se consideră expresia:

$$I = \sum f^2 p/N \tag{4}$$

unde p este presupus cunoscut şi ia succesiv valorile p_i, întocmai ca şi x, y ; se presupune:

$$\sum p = N$$

Se înlocuieşte f din (4) cu f'' din (3) şi apoi se procedează similar şi cu f'''. În fiecare variantă f'', f''' se caută să se estimeze constantele m, n, respectiv m' n', astfel încît I din (4) să aibă valoarea minimă. Se ştie că, în general, există o diferenţă relativ apreciabilă între m' şi $1/m$ şi n', $-n/m$ [10]. Se ştie, de asemenea, că, în ambele cazuri, pentru minimul din (4) este adevărată relaţia:

$$\sum fp = 0 \tag{5}$$

Se spune că în astfel de situaţii nu apar medii deplasate.

* Mai este necesar să se ţină seamă şi de întreaga complexitate a intenţiilor în dirijarea întreprinderii. Felul cum se procedează în acest caz este dat de teoria deciziei.

Fie ca un fenomen să urmeze legitatea:

$$f' = \Phi(x, y, a, b) = 0 \tag{6}$$

unde a, b sînt constante pentru setul respectiv de rezultate experimentale. Sînt cazuri cînd f' din (6) este liniarizabilă, adică este echivalentă cu:

$$f = u(x, y)\, A + v(x, y)\, B + Q(x, y) = 0; \quad A = A(a, b); \quad B = B(a, b) \tag{7}$$

Referitor la calculul constantelor de ajustare, notate pentru (7) cu A, B, trebuie evitată asimetria cu care intervine echivalentul lor în (3). Pentru considerarea simetrică a constantelor A, B, în procesul de minimizare a expresiei (4) aplicată pentru (7), se calculează variaţia δ:

$$(N/2)\,\delta I = \sum ufp\, \delta A + \sum vfp\, \delta B \tag{8}$$

Pentru minimul expresiei (4), trebuie ca (11) să se anuleze pentru orice δA, δB. În consecinţă, se rezolvă un sistem, bine cunoscut, de două ecuaţii liniare, conţinînd două necunoscute A, B.

Elementul suplimentar esenţial, de care trebuie ţinut seamă, are în vedere faptul că apar medii deplasate

$$d = \sum pf/N \text{ şi în general } d \neq 0 \tag{9}$$

Această afirmaţie contravine relaţiei (5) care este valabilă pentru (3, 4). Dacă în particular u sau v este o constantă (7), atunci nu mai apar medii deplasate şi deci relaţia (5) este riguros îndeplinită.

Interesează desigur precizia cu care se poate obţine regresia liniarizată (7) şi în acelaşi timp este important, în multe cazuri, să se poată asigura posibilitatea de extrapolare a acesteia, cu o precizie cît mai bună. Mai ales această ultimă intenţie este condiţionată de lipsa unor abateri sistematice. Aceasta înseamnă că f din (7) trebuie să fie independent statistic de x. Abaterile sistematice pot să apară nu numai datorită unei aprecieri greşite a legităţii (7), dar şi a alegerii nepotrivite a unei funcţiuni φ cu care se înmulţeşte în prealabil f din (7).

Interesează mai întîi să se aprecieze semnificaţia fizică a mărimii f (7). Pentru acelaşi set de rezultate experimentale şi pentru aceeaşi legitate (7), se pot considera sensuri fizice diferite. Aceste sensuri fizice conduc la considerarea a cîte unei funcţiuni φ pentru fiecare caz în parte.

Una din mărimi, de exemplu x, se presupune că este relativ „exact" cunoscută. Se presupune că legitatea (7) a fost corect aleasă şi abaterile valorilor y_i. faţă de acelea calculate, se datoresc exclusiv erorilor accidentale experimentale. Se presupune deci că:

$$f(x, y_{\text{calculat}}) = 0; \quad y_{\text{calculat}} = y_{\text{adevărat}} \tag{10}$$

Prima mărime care are sens fizic este eroarea:

$$\delta y = y_{\text{măsurat}} - y_{\text{calculat}} \text{ (pentru acelaşi } x) \tag{11}$$

Va trebui, deci, minimizată suma

$$I = \sum (\delta y)^2\, p/N; \tag{12}$$

Referitor la măsurarea mărimii y, se presupune că erorile δy sînt independente de valoarea y. Trebuie ştiut dacă aceste ipoteze sînt într-adevăr conforme cu experienţa. Situaţia reală, mai ales în privinţa independenţei abaterilor δy, o poate şti *numai* experimentatorul. Dacă este adevărată presupunerea că legitatea (7) este bine aleasă, înseamnă că:

$$\delta y = (\delta f)/f_y;\ \delta f = f(x, y_{\text{măsurat}}) - f(x, y_{\text{calculat}}) \quad (13)$$

Mai trebuie ca derivata parţială f_y să *nu depindă* practic de y pe domeniul $y, y + \delta y$. Altfel, ar însemna că însuşi δy este greşit considerat în (13), cel puţin pentru unele valori y_i. Este posibil ca numărul acestor valori să fie relativ nesemnificativ. În caz contrar, f trebuie normat, adică înmulţit cu o funcţiune φ, astfel încît $\delta(\varphi f)/\delta y, = \varphi f_y + \varphi_y f$ să fie practic independent de y pentru domeniul menţionat. Pentru a se şti concret că (13) este acceptabil, trebuie să se procedeze secvenţial. Se consideră mai întîi un anumit φ, de exemplu $\varphi = 1$, şi se calculează A, B şi abaterile δy. Se verifică apoi, pe domeniul respectiv, dacă f_y este relativ constant. Dacă nu este cazul, se alege alt φ etc.

Se mai presupune că toate calculele se desfăşoară în cadrul regresiei liniarizabile. Aceasta înseamnă că se consideră formal că $f_y + f\varphi_y/\varphi$ este independent de A şi B. În general, această presupunere nu este adevărată. Este vorba de o ipoteză privind normarea funcţiilor f, care are un sens exclusiv convenţional: se consideră variante apropiate A, B şi $A + \delta A$, $B + \delta B$ pentru acelaşi sistem de normare-ponderare, adică pentru acelaşi A, B care figurează în $f_y + f\varphi_y/\varphi$ şi pentru acelaşi p.

Este posibil ca, pentru setul particular de rezultate experimentale, valoarea deplasării:

$$d = \sum pf/f_y/N \quad (14)$$

să fie relativ mică în raport cu abaterea medie pătratică $\sqrt{I}$. Această constatare, privită singură, este desigur neconcludentă. O verificare a nedeplasării semnificative a mediei calculate se poate face generînd pe calculator valori y_i de tipul acelora găsite experimental, adică aleatoare. Desigur, mai întîi se are în vedere, pentru acestea, o distribuţie gaussiană a erorilor. Se repetă calculul de cîteva ori (5—20 ori), astfel încît să se examineze vizual (sau dacă este cazul şi prin criterii mai avansate) împrăştierea constantelor A şi B astfel calculate.

Pentru un set de valori $[x_i, y_i]$ $i = 1, \ldots N$, minimul mărimii I (12) este respectat pentru o singură pereche $A = A_0$, $B = B_0$; (12) se poate exprima ca un polinom de gradul doi în A, B:

$$I = C_1 A^2 + 2C_2 AB + C_3 B^2 + \ldots \quad (15)$$

Nu s-au mai menţionat termenii de grad inferior. Se pune, deci, întrebarea dacă în general valorile A, B calculate pentru noile seturi de date generate pe calculator se încadrează sau nu în domeniul de încredere calculat. Se are în vedere un grad de încredere de 90 sau 95%, aşa cum se procedează în mod curent. Printr-o translaţie în punctul A_0, B_0 corespunzător rezultatelor experimentale şi unei valori a raportului lui Fisher $F(N-2, N-2)$ sau $F(\infty, N-2)$, corespunzătoare valorii „exacte" a constantelor A, B, se consideră elipsa:

$$C_1(A - A_0)^2 + 2C_2(A - A_0)(B - B_0) + C_3(B - B_0)^2 \leqslant \leqslant I(F - 1) \quad (16)$$

Este posibil ca valorile A, B care rezultă din rezultate experimentale simulate pe calculator să nu se încadreze satisfăcător în condiţia (16). Dacă precizia determinărilor experimentale este de 1%, s-a putut constata că, pentru $N = 19$, dimensiunea domeniului de încredere (16) să prezinte fluctuaţii de circa 30%. Mai trebuie ţinut seamă de faptul că şi coeficienţii C_1, C_2, C_3 depind în general de A, B, datorită expresiei f_y. Uneori, calculele pot evidenţia existenţa unor elipse foarte turtite. Aceasta înseamnă, că, în unele situaţii, adică pentru unele valori ale constantelor de ajustare A, B, există o puternică corelare a funcţiunilor u, v din (7). O transformare proiectivă poate înlătura acest inconvenient. Soluţia propusă nu este, însă, întotdeauna indicată, pentru că noile constante îşi pierd sensul fizic, şi înţelegerea unor eventuale neajunsuri devine mai dificilă.

În tabelele 1 şi 2 se descrie un exemplu de aplicare a consideraţiilor referitoare la ecuaţia lui Mayo privind copolimerizarea:

$$y(1/x - 1)R_2 + R_1(y - 1)/(1/x - 1) + 2y - 1 = 0;$$

$$A = R_2;\quad B = R_1 \quad (17)$$

Tabelul 1

CARACTERISTICILE UNOR SETURI DE 19 DETERMINĂRI, PRESUPUSE EXPERIMENTALE, GENERATE PE CALCULATOR CU O DISTRIBUŢIE GAUSSIANĂ A ERORILOR ŞI CU O ABATERE DE 1% ÎN JURUL VALORII LUATĂ DREPT ADEVĂRATĂ. S-A CONSIDERAT CAZUL ECUAŢIEI LUI MAYO (17) PENTRU VALORILE CONSIDERATE DREPT REALE $R_1 = 1{,}4$ ŞI $R_2 = 0{,}2$

Nr. iteraţiilor	Abaterea $\sqrt{I}$	R_1	R_2	Deplasarea (14) d	Semiaxa elipsei coresp. R_1	Semiaxa elipsei coresp. R_2	Unghiul axei R_2 cu semiaxa resp. radiani
2	.01559	1.4000	.17762	−.00059	.041	.0108	−.049
2	.01019	1.4692	.21375	−.00147	.029	.0076	−.057
2	.00828	1.3566	.18495	−.00162	.022	.0059	−.052
3	.01181	1.4358	.20258	.00008	.032	.0086	−.055
2	.01294	1.3457	.18890	.00384	.035	.0098	−.056
2	.00901	1.3957	.19782	−.00023	.024	.0066	−.055
2	.00777	1.3602	.19681	.00148	.021	.0058	−.056

Se presupune că se cunosc valorile adevărate R_1, R_2. Acestea pot rezulta, de exemplu, dintr-un set de determinări experimentale. Pentru aceleaşi concentraţii x_i se generează pe calculator valori y_i cu o împrăştiere statistică echivalentă cu rezultatele găsite experimental.

În tabelul 1 s-au ales $N = 19$ perechi de determinări x_i, y_i. unde x_i reprezintă concentraţiile de monomer studiat. Valorile x_i sînt distribuite uniform pe intervale de 5%; y_i reprezintă concentraţia echivalentă a aceluiaşi tip de monomer în copolimerul proaspăt format, cu o abatere standard de 1% în jurul valorii exacte aflată din (17) pentru R_1, R_2 prestabilităţi sau aflaţi din rezultate experimentale anterioare. În tabelul 1, coloana 1 indică numărul de iteraţii folosite. Valoarea „2" arată că la a doua iteraţie s-au regăsit aceleaşi valori pentru constantele menţionate cu o precizie de 10^{-7}. În coloana a 2-a, se indică abaterea-medie pătratică $\sqrt{I}$. Este de dorit ca această valoare să fie mult mai mare decît deplasarea (14), menţionată în coloana a 5-a. Coloanele 3 şi 4, indică valorile R_1, R_2 calculate pentru seturi succesive de valori generate pe calculator. În coloanele 6, 7 şi 8 sînt menţionaţi parametrii elipsei care delimitează domeniul de încredere calculat pentru un grad de încredere de 95% şi pentru $F(\infty, 17) = F$ extras din tabelele de statistică.

În tabelul 2 se indică repartiţia erorilor găsite δy_i, după ce s-a calculat regresia ultimului set de valori din tabelul 1.

Tabelul 2

EXPERIENŢA SIMULATĂ PE CALCULATOR CORESPUNZĂTOARE CARACTERISTICILOR DESCRISE ÎN ULTIMA LINIE DIN TABELUL 1.

Nr. determinării	Concentraţia x_i de monomer studiat	Concentraţia coresp. y_i din copolimer	Abaterea δyi (11)
1	.05	.1833	−.00111
2	.1	.2945	−.00103
3	.15	.3595	−.01007
4	.2	.4318	.00330
5	.25	.4669	−.01059
6	.3	.5237	.00337
7	.35	.5556	−.00362
8	.4	.5946	−.00089
9	.45	.6366	.00654
10	.5	.6802	.01667
11	.55	.7172	.02086
12	.6	.7203	−.00852
13	.65	.7683	.00707
14	.7	.7989	.00513
15	.75	.8300	.00338
16	.8	.8623	.00238
17	.85	.8915	−.00229
18	.9	.9257	−.00266
19	.95	.9619	−.00183

Remarcă asupra ponderării diferenţiate

Cu titlul de exemplu, urmează ca prezenta remarcă să se limiteze la regresia liniară obişnuită, folosind doar ponderarea diferenţiată. Cum nu interesează aici deplasarea mediilor, analizată mai sus, se va considera doar produsul dintre valorile corespunzătoare ponderării şi normării, păstrîndu-se tot termenul de ponderare pentru valorile astfel obţinute. Experimentatorul doreşte să afle dreapta care corespunde cît mai exact etalonării şi nu este interesat să afle dreapta care se apropie de setul particular de rezultate experimentale pe care le-a obţinut. Interesează în primul rînd panta acestei drepte:

$$m = \sum py(x - x_0) \Big/ \sum p(x - x_0)^2 \qquad (18)$$

În general, este important să se afle cu precizie statistică maximă suma:

$$\overline{g} = \sum pg(x, y)/N \qquad (19)$$

Iniţial, se presupune că y_i din (19) ar reprezenta chiar valorile „exacte" şi discuţia se deplasează asupra estimării erorii:

$$\delta\overline{g} = \sum pg_y(x, y)\,\delta y/N \qquad (20)$$

Va trebui verificată, cel puţin aproximativ, egalitatea:

$$p \cong \text{const.}/g_y(x, y) \qquad (21)$$

Dacă se intenţionează să se estimeze cît mai exact două funcţiuni g şi h atunci este potrivit ca

$$p \simeq \text{const.}/\sqrt{p(g_y)^2/G + p(h_y)^2/H};\ G = \sum p(g_y)^2;$$

$$H = \sum p(h_y)^2 \qquad (22)$$

Este important să se creeze un indice N_0 cu ajutorul căruia să se poată aprecia numărul de termeni statistic mai semnificativi care participă la o sumă. Va trebui ca $1 \leqslant N_0 \leqslant N$. În particular, în cazul pantei unei drepte, rezultată din regresie, nu este indicat ca N_0 să fie prea apropiate de N, căci, în acest caz, ar însemna că şi punctele din regiunea centrală a setului respectiv să participe cu o pondere egală cu punctele din regiunile periferice. Deci, (21), (22) au o importanţă orientativă, mai ales ca puncte de plecare pentru aflarea unor valori mai potrivite pentru p_i.

Dacă ponderile menţionate sînt judicios alese, însemnă că o dublare a numărului experimentelor nu modifică esenţial valorile acestor ponderi. În schimb, probabilităţile p_i/N se vor înjumătăţi aproximativ. Înseamnă că aceste ponderi au şi semnificaţia de „importanţă" a experimentelor respective. Se va putea, deci, defini şi o „importanţă" medie:

$$\overline{p} = \sum p_i(p_i/N)^2 \qquad (23)$$

Se constată că $1 \leqslant \overline{p} \leqslant N$. Numărul mediu al evenimentelor „importante", N_0, este indicat să fie ales drept raportul dintre numărul total al evenimentelor raportat la „importanţa" medie a acestora $\overline{p}$:

$$N_0 = N/\overline{p} = 1 \Big/ \sum (p_i/N)^2 \qquad (24)$$

Deci, N_0 este inversul energiei informaţionale a lui Onicescu. Acest consideraţii se pot generaliza pentru o sumă oarecare:

$$S = \sum B_i;\ S_1 = \sum |B_i|;\ S_2 = \sum (B_i)^2;\ N_0 = (S_1)^2/S_2;$$

$$\overline{p} = N/N_0 \qquad (25)$$

S-a verificat cu ajutorul unui exemplu format din 20 de valori aleatoare generate pe calculator, repartizate statistic uniform pe intervalul zero, şi unu, că într-adevăr N_0 corespunde sensului obişnuit al bunului simţ. S-au ordonat termenii în ordine descrescătoare şi s-a calculat raportul:

$$v = \sum_{1 \leqslant i \leqslant N_0} (B_i)^{(r/8)} \Big/ \sum_{1 \leqslant i \leqslant N} (B_i)^{(r/8)} \qquad (26)$$

Pentru $r = 1$ s-a găsit $N_0 = 19{,}36$ şi $v = 97{,}03\%$. Pentru $r = 48$; $N_0 = 5{,}24$ $v = 84{,}74\%$.

Concluzii

Lucrarea poate fi considerată ca o continuare a celei anterioare [4], privind estimările verosimile. Se creează, astfel, posibilitatea extinderii aplicării unei tehnici de calcul relativ puțin laborioase, de la regresia liniară, la clasa proceselor neliniare, care sînt, însă, liniare în raport cu constantele de ajustare. S-a dat ca exemplu relația clasică a lui Mayo, din domeniul copolimerizării, pentru motivul că aceasta a suscitat ample controverse privind modul de calcul al regresiei [12—19]. Soluția propusă este neașteptat de simplă și generală. Faptul că se susține în lucrare că nu este indicat să se folosească formulele larg utilizate pentru regresia liniară a determinat respingerea termenului „liniar" în favoarea termenului „liniarizabil".

Modul de calcul poate fi extins și pentru cazul cînd se folosesc mai multe constante de ajustare. Uneori, aceste considerații se pot generaliza și pentru cazul propriu-zis neliniar (6), diferențiind această relație în raport cu constantele specificate și analizînd creșterile finite $A = \delta a$, $B = \delta b$. Complexitatea calculului va fi redus de gradul de apropiere a constantelor a, b luate în considerație, față de cele reale-finale. Și pentru cazul liniarizabil și pentru cazul propriu-zis neliniar, simplitatea tehnicii de calcul este condiționată de împrăștierea valorilor (x_i, y_i) față de legitatea propusă.

Elementul esențial care intervine în cazul regresiei liniarizabile are în vedere apariția mediilor deplasate. Deplasarea poate fi considerată ca un indiciu sugestiv privind erorile sistematice care au fost introduse de însuși formalismul matematic folosit.

Deplasarea nu poate depăși Abaterea Medie Pătratică (AMP)*.

A apărut o diferență între „ponderare" și „normare". Din punctul de vedere al minimizării (4), nu există o diferență esențială. În (9), referitor la depladarea d, intervin ponderările p_i. Dacă în (4) s-ar fi luat în considerație factorul de normare, atunci, în (9) ar fi trebuit folosit p_i, în loc de $\sqrt{p_i}$. Pentru calculul mediei deplasate în (14) intervin atît factorul de pondere p_i, cît și factorul de normare $1/f_y$. Este esențial să se precizeze sensul fizic al mărimii care urmează să condiționeze minimizarea. Felul concret în care se exprimă această procedură a fost exemplificat în (13)**.

Nu se dispune întotdeauna de suficiente teoreme care să răspundă la cerințele specifice problemei studiate privind statistica. Acesta este motivul pentru care este necesar, aproape întotdeauna, să se simuleze pe calculator, cu ajutorul generării de valori aleatoare, testarea unor stări de fapt sau a unor afirmații. Așa s-a putut constata că domeniile de încredere se pot afla doar cu o eroare de circa 30%. Aceasta nu înseamnă că s-ar minimiza importanța numeroaselor zecimale cu care sînt elaborate tabelele de statistică.

În [4] și parțial în această lucrare se propune o tehnică de calcul diferită de cea general acceptată [20—22].

* AMP < abaterea-standard. Raportul dintre ele este egal cu $\sqrt{(N-1)/N}$. Acesta a fost motivul pentru care s-a considerat numai AMP, și nu abaterea-standard.

** De foarte multă vreme, în matematică se obișnuiește să se elimine formal menționarea indicilor, pentru simplificarea exprimării. S-a evitat astfel să se scrie $1/f_{y_i}$ sau $1/f_y \Big|_{\substack{y=y_i \\ x=x_i}}$. În scrierile în care intervin frecvent mărimi mediate și nemediate, se mai utilizează supralinierea sau „căciuli": $\hat{d}$. În prezentul text nu apare riscul unor astfel de confuzii.

Bibliografie

1. DELEANU, T. Rev. Chim. (București), 39, nr. 4, 1988, p. 322.
2. ONICESCU, O. și ȘTEFĂNESCU, V. „Elemente de statistică informațională cu aplicații", Ed. Tehnică, București, 1979.
3. PENTRICĂ, I. și ȘTEFĂNESCU, V. „Aspecte noi ale teoriei informației" (din colecția „Probleme actuale de statistică"), Ed. Academiei R.S.R. (București), 1982.
4. DELEANU, T. Rev. Chim. (București), 39, nr. 7, 1988, p. 582.
5. DELEANU, T., BOBÎRNAC, I. și HAGIOPOL, C., Mat. Plastice, 19, nr. 3, p. 178
6. UNADKAT, J. D., BEAL, S.L. și SHEINER, L. B. Anal. Chim. Acta. 181, 1986, p. 27.
7. MIHOC, G. și CRAIU, V. „Tratat de statistică" 1—4, Ed. Academiei R.S.R., București, 1976—1981.
8. BHATTACHARYA, A. trimiterea [7] 1, p. 219.
9. ONICESCU, O., MIHOC, G. și IONESCU-TULCEA, C. T. „Calculul probabilităților cu aplicații" Ed. Academiei R.S.R., București, 1956.
10. AÎVASIAN, Z. „Etude Statistique des dépendences", Ed. Mir., Moscova, 1970.
11. TOVISSI, L. și VODĂ, V. „Metode statistice cu aplicații în producție", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982.
12. EZRIELEV, A. J., BROHINA, E. L. și ROSKIN, E. S. Vîsocomolec. Soed. 11A, nr. 8, 1969, p. 1 670.
13. KELEN, T. și TÜDÖS, F. J. Macromol. Sci. Chem., A9, nr. 1, 1975, p.1.
14. BEHNKEN, D. W., J. Polym. Sci. Part A2, 1964, p. 645.
15. PATINO-LEAL, H., REILLY, P. M. și O'DRISCOLL, K. F. J. Polmy. Sci. Letters 18, 1980, p. 219.
16. KELEN, T., TÜDÖS, F. și TURCSÁNYI, B. Polym. Bull, 2, 1980, p. 71
17. BRAUN, D., CZERWINSKI, W., DISSELHOFF, G., TÜDÖS, F. KELEN, T. și TURCSÁNYI A. Makromolek. Chem. 125, 1984, p. 161.
18. WATTS, D. G. J. Polym. Sci. Chem., 18, 1980, p. 1 285,
19. HAGIOPOL, C. date nepublicate.
20. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării cu aplicații în tehnologia chimică". Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976.
21. WIENER, U., ISAIC-MANIU, A. și VODĂ, V. „Aplicații ale rețelelor probabiliste în tehnică", Ed. Tehnică, București, 1983.
22. TERTIȘCO, M. și STOICA, P. „Identificarea și estimarea parametrilor sistemelor" Ed. Academiei R.S.R., București, 1980.

Intrat în redacție: 2.VIII.1988

MARIA GAVRILESCU
RODICA ROMAN
ALEXANDRU SAUCIUC
ALEXANDRU PINTILIE
ALEXANDRU PASCAL
ION VORNICU
GHEORGHE JALENCU
MATEI MACOVEANU

Studiul unui bioreactor cu ejector şi jet scufundat

I. Modelarea empirică a procesului de transfer de masă al oxigenului

C.Z.: 66.012.2:681.5.015

În lucrare s-a studiat dependenţa coeficientului global de transfer de masă al oxigenului de viteza de aerare şi de raportul de recirculare a lichidului într-un bioreactor cu ejector şi jet scufundat. Pe baza programării factoriale a experimentelor, s-a elaborat un model matematic neliniar, care descrie cu o bună precizie dependenţa analizată. Cu ajutorul modelului stabilit, au fost studiate condiţiile de funcţionare a bioreactorului considerat, din punctul de vedere al valorii celor doi factori analizaţi, în vederea realizării unui coeficient de transfer de masă al oxigenului cît mai mare.

The present paper studies the dependence of the overall oxygen mass transfer coefficient on the aeration rate and on the liquid recycling rate in a bioreactor with ejector and submerged jet. Starting from the factorial programming of the experiments, a non-linear mathematical model has been developed, which accurately describes the analysed dependence. By means of this model, the operating conditions of the bioreactor from the viewpoint of the two analysed factors are studied in order to obtain a high oxygen mass transfer coefficient.

В работе изучалась зависимость глобального коэффициента переноса массы кислорода от скорости аэрации и от соотношения рециркуляции жидкости в биореакторе с эжектором и затопленной струей. На основе факториального программирования эксперимента разработана нелинейная математическая модель, которая описывает анализируемую зависимость с хорошей точностью. При помощи этой модели были изучены условия функционирования рассматриваемого биореактора с точки зрения упомянутых двух анализируемых факторов с целью осуществления как можно большего коэффициента переноса массы кислорода.

În procesul de fermentaţie aerobă, unul dintre cei mai importanţi factori limitativi, de care depinde succesul fermentaţiei, îl reprezintă nivelul concentraţiei oxigenului dizolvat [1—4].

Concentraţia optimă de oxigen pentru a asigura cantitatea de oxigen necesară microorganismelor este dependentă, printre altele, de capacitatea de aerare a bioreactorului, a cărei măsură o constituie coeficientul global de transfer de masă al oxigenului.

Necesarul de oxigen în bioreactoare este satisfăcut, în mod obişnuit, prin aerarea şi amestecarea lichidului de fermentaţie. Amestecarea mecanică reclamă, însă, consumuri energetice ridicate şi utilizarea ei devine neeconomică în cazul în care capacitatea de aerare a bioreactorului poate fi asigurată într-un alt mod. În unele ţări, în ultimii ani au fost studiate sisteme de fermentaţie cu jet, economice din punctul de vedere al consumului de energie şi cu aplicabilitate în industria de proteine şi la epurarea apelor reziduale [5, 6].

Amestecarea cu jet scufundat foloseşte recircularea lichidului pe un circuit exterior bioreactorului.

Recircularea se realizează cu ajutorul unei pompe centrifuge, obişnuite sau speciale, care primeşte lichidul ce urmează a fi aerat şi îl trimite în dispozitivul de amestecare cu gazul.

În lucrare sînt prezentate rezultatele investigării performanţelor unui astfel de bioreactor din punctul de vedere al transferului de masă al oxigenului.

În bioreactorul studiat, amestecul aer — lichid se realizează într-un ejector montat pe linia de refulare a unei pompe centrifuge, iar amestecarea masei de fermentaţie se datorează jetului scufundat.

Partea experimentală

Bioreactorul cu ejector şi jet scufundat, studiat în lucrare (fig. 1), este constituit dintr-un bioreactor clasic cu amestecare mecanică cu un volum total

Ing. MARIA GAVRILESCU, ing. RODICA ROMAN, ing. ALEXANDRU SAUCIUC, ing. ALEXANDRU PINTILIE şi ing. ALEXANDRU PASCAL, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Filiala Iaşi.
Ing. ION VORNICU şi ing. GHEORGHE JALENCU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică-Filiala Iaşi.
Dr. ing. MATEI MACOVEANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

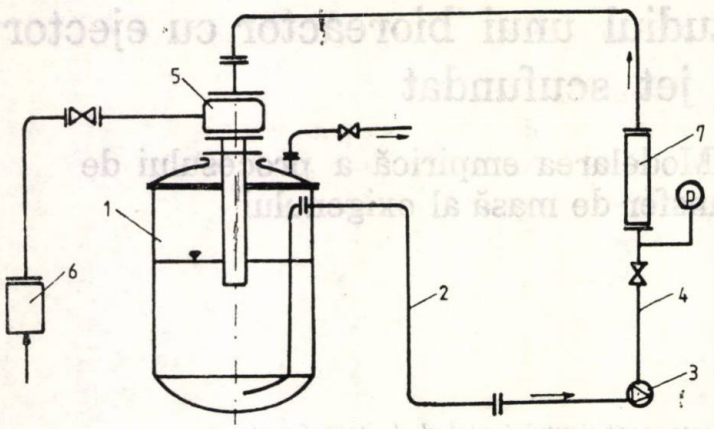


Fig. 1. Schema de principiu a bioreactorului cu ejector şi jet scufundat: *1* — bioreactor; *2* — conductă de aspiraţie; *3* — pompă centrifugă; *4* — conductă de refulare; *5* — ejector; *6* — debitmetru de aer; *7* — debitmetru de lichid.

de 100 l, la care amestecarea mecanică a fost înlocuită cu sistemul de aerare cu ejector. Acesta cuprinde conductă de aspiraţie, pompă centrifugă, conductă de refulare, dispozitiv de realizare a amestecului aer — lichid (ejector). Jetul de amestec aer — lichid rezultă din conducta de refulare, amplasată la 30 cm sub nivelul lichidului din vas.

Transferul de masă al oxigenului, considerat drept unul dintre cele mai importante criterii de apreciere a performanţei unui bioreactor, a fost evaluat prin metoda oxidării sulfitului [7]. Metoda implică determinarea vitezei reacţiei de oxidare cu aer a sulfitului de sodiu în soluţie, în prezenţa ionilor Cu^{2+}, drept catalizator. Viteza reacţiei de oxidare este de ordin zero în raport cu oxigenul, încît oxigenul care se dizolvă este consumat imediat pentru oxidarea sulfitului, iar viteza de oxidare este echivalentă cu coeficientul global de transfer de masă al oxigenului. Experimentele au fost efectuate pentru două variante constructive ale ejectorului (tabelul 1).

Tabelul 1

VARIANTE CONSTRUCTIVE ALE SISTEMULUI DE AERARE — AMESTECARE CU EJECTOR ŞI JET SCUFUNDAT

Varianta	Pompa	Ejectorul	Diametrul duzei, mm	Diametrul difuzorului, mm	
				zona clindrică	zona conică
I	1	Tip 1	11,1	28,0	21,2
II	2	Tip 2	7,6	21,0	16,0

Determinarea coeficientului global de transfer de masă al oxigenului, efectuată pentru fiecare din cele două variante constructive ale ejectorului, a cuprins două etape:

a. Stabilirea influenţei variabilelor independente, respectiv viteza de aerare şi raportul de recirculare a lichidului, asupra coeficientului global de transfer de masă al oxigenului, în cadrul unor experimente preliminare.

Viteza de aerare reprezintă debitul de aer raportat la unitatea de volum de lichid (1/1. min), iar raportul de recirculare reprezintă numărul de recirculări ale volumului de lichid din bioreactor în unitatea de timp (recirculări/h).

b. Elaborarea unui model matematic care să descrie dependenţa coeficientului global de transfer de masă al oxigenului, y, de factorii analizaţi, viteza de aerare (x_1) şi raportul de recirculare (x_2). Experienţele au fost efectuate în absenţa microorganismelor cu o soluţie de sulfit de sodiu 0,5 M, cu densitatea de 1 027 kg/m³ şi viscozitatea de $1{,}058 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Pe baza datelor din experimentele preliminare, s-a precizat un interval de variaţie permis de construcţia aparatului pentru fiecare variabilă independentă. În acest interval de variaţie, s-au ales nivele experimentale (tabelele 2 şi 3), avîndu-se în vedere folosirea unui program rotabil compoziţional centrat de ordin II (tabelele 4 şi 5). În acest mod s-au putut efectua analiza statistică a datelor experimentale şi s-au elaborat relaţii funcţionale între variabila dependentă şi cele independente [8].

Tabelul 2

VALORILE FACTORILOR ÎN UNITĂŢI NATURALE ŞI UNITĂŢI CODIFICATE (VARIANTA CONSTRUCTIVĂ I)

Factorul	Viteza de aerare, x_1		Raport de recirculare a lichidului, x_2	
	unităţi naturale, $l_{aer}/l_{mediu\ min}$	unităţi codificate	unităţi naturale recirculări/h	unităţi codificate
Nivel de bază	0,55	0	0,33	0
Interval de variaţie	0,25	1	0,11	1
Nivel superior	0,80	+1	0,44	+1
Nivel inferior	0,30	−1	0,22	−1

Tabelul 3

VALORILE FACTORILOR ÎN UNITĂŢI NATURALE ŞI UNITĂŢI CODIFICATE (VARIANTA CONSTRUCTIVĂ II)

Factorul	Viteza de aerare, x_1		Raport de recirculare a lichidului, x_2	
	unităţi naturale, $l_{aer}/l_{mediu\ min}$	unităţi codificate	unităţi naturale, recirculări/h	unităţi codificate
Nivel de bază	0,33	0	48	0
Interval de variaţie	0,11	1	8	1
Nivel superior	0,44	+1	56	+1
Nivel inferior	0,22	−1	40	−1

Tabelul 4

MATRICEA PROGRAMĂRII ROTABILE COMPOZIȚIONAL CENTRATE DE ORDINUL II (VARIANTA CONSTRUCTIVĂ I)

N	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	Răspuns experimental, $y\left(\frac{\text{mmol}}{1\text{h}}\,O_2\right)$	Răspuns calculat, $\tilde{y}\left(\frac{\text{mmol}}{1\text{h}}\,O_2\right)$
1	+1	−1	−1	+1	+1	+1	33	33,12
2	+1	−1	+1	−1	+1	+1	92	91,94
3	+1	+1	−1	−1	+1	+1	70	70,32
4	+1	+1	+1	+1	+1	+1	122	122,14
5	+1	+1,414	0	0	+2	0	107	106,70
6	+1	−1,414	0	0	+2	0	59	59,05
7	+1	0	+1,414	0	0	+2	115	114,99
8	+1	0	−1,414	0	0	+2	37	36,76
9	+1	0	0	0	0	0	92	93,40
10	+1	0	0	0	0	0	93	93,40
11	+1	0	0	0	0	0	93	93,40
12	+1	0	0	0	0	0	94	93,40
13	+1	0	0	0	0	0	95	93,40

Tabelul 5

MATRICEA PROGRAMĂRII ROTABILE COMPOZIȚIONAL CENTRATE DE ORDINUL II (VARIANTA CONSTRUCTIVĂ II)

N	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2	Răspuns experimental $y\left(\frac{\text{mmol}}{1\text{h}}\,O_2\right)$	Răspuns calculat, $\tilde{y}\left(\frac{\text{mmol}}{1\text{h}}\,O_2\right)$
1	+1	−1	−1	+1	+1	+1	28	29,68
2	+1	−1	+1	−1	+1	+1	56	58,28
3	+1	+1	−1	−1	+1	+1	31	30,24
4	+1	+1	+1	+1	+1	+1	43	42,84
5	+1	+1,414	0	0	+2	0	27	27,99
6	+1	−1,414	0	0	+2	0	41	38,52
7	+1	0	+1,414	0	0	+2	63	61,82
8	+1	0	−1,414	0	0	+2	33	32,69
9	+1	0	0	0	0	0	62	61,80
10	+1	0	0	0	0	0	64	61,80
11	+1	0	0	0	0	0	63	61,80
12	+1	0	0	0	0	0	62	61,80
13	+1	0	0	0	0	0	61	61,80

Prezentarea și interpretarea datelor experimentale

Valorile experimentale obținute pentru coeficientul de transfer de masă al oxigenului, pentru cele două variante constructive analizate, pentru diferite valori ale factorilor analizați, sînt prezentate în tabelele 4 și, respectiv, 5.

Programul rotabil compozițional centrat de ordinul II folosit permite propunerea unei ecuații de regresie de forma:

$$\tilde{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (1)$$

Calculul coeficienților ecuației de regresie (1), conform metodologiei existente în literatura de specialitate [8], permite stabilirea următoarelor ecuații de dependență între valoarea coeficientului de transfer de masă al oxigenului și factorii analizați, viteza de aerare și raportul de recirculare:

— pentru varianta constructivă I:

$$\tilde{y} = 93{,}4 + 16{,}85x_1 + 27{,}66x_2 - 1{,}75x_1x_2 - 5{,}26x_1^2 - 8{,}76x_2^2 \quad (2)$$

— pentru varianta constructivă II:

$$\tilde{y} = 61{,}8 - 3{,}72x_1 + 10{,}3x_2 - 4x_1x_2 - 14{,}27x_1^2 - 7{,}27_2^2 \quad (3)$$

Dispersia reproductibilității rezultatelor (eroarea experimentală), s_0^2, s-a determinat pe baza rezultatelor obținute din experiențele paralele (nr. 9—13) cu relația:

$$s_0^2 = \frac{\sum_{u=1}^{n_0} (y_u - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (4)$$

unde:

u este numărul experienței;

n_0 — numărul de experiențe paralele ($n_0 = 5$);

$\bar{y}_0$ — media aritmetică a rezultatelor obținute în cele n_0 experiențe paralele.

Valorile obținute pentru cele două variante constructive sînt prezentate în tabelele 6 și, respectiv, 7.

Tabelul 6

CALCULUL DISPERSIEI REPRODUCTIBILITĂȚII EXPERIENȚELOR (s_0^2) ÎN CAZUL VARIANTEI CONSTRUCTIVE I

Nr. experiențe (n_0)	y_u	$\bar{y}_0$	$\lvert y_u - \bar{y}_0 \rvert$	$(y_u - \bar{y}_0)^2$	Grade de libertate, $\nu_2 = n_0 - 1$
1	92		1,4	1,96	
2	93		0,4	0,16	
3	93	93,4	0,4	0,16	4
4	94		0,6	0,36	
5	95		1,6	2,56	

$s_0^2 = \frac{5,2}{4} = 1,3$ $\qquad \sum = 5,2$

Tabelul 7

CALCULUL DISPERSIEI REPRODUCTIBILITĂȚII EXPERIENȚELOR (s_0^2) ÎN CAZUL VARIANTEI CONSTRUCTIVE II

Nr. experiențe (n_0)	y_u	$\bar{y}_0$	$\lvert y_u - \bar{y}_0 \rvert$	$(y_u - \bar{y}_0)^2$	Grade de libertate $\nu_2 = n_0 - 1$
1	62		0,4	0,16	
2	64		1,6	2,56	
3	63	62,4	0,6	0,36	4
4	62		0,4	0,16	
5	61		1,4	1,96	

$s_0^2 = \frac{5,2}{4} = 1,3$ $\qquad \sum = 5,2$

În cele ce urmează se prezintă verificarea statistică a coeficienților ecuațiilor de regresie (2) și (3). Verificarea s-a făcut prin condiția ca valoarea absolută a coeficientului b_i să fie superioară intervalului de încredere al acestui coeficient b_i ;

$$|b_i| \geqslant |\Delta b_i| \tag{5}$$

unde:

$$|\Delta b_i| = t_{\alpha;N} \cdot s_{bi} \tag{6}$$

$t_{\alpha,N}$ este criteriul Student pentru pragul de semnificație α și numărul N de grade de libertate;

s_{b_i} — abaterea medie pătratică cu care se calculează coeficientul b_i;

$$s_{b_i} = \pm \sqrt{s_{b_i}^2};$$

$s_{b_i}^2$ — dispersia cu care se calculează coeficientul b_i:

$$s_{b_i}^2 = \frac{s_0^2}{\sum_{u=1}^{N} x_{iu}^2}. \tag{7}$$

Rezultatele verificării statistice a coeficienților celor două ecuații de regresie sînt prezentate în tabelele 8 și 9.

După cum se vede din aceste tabele, toți coeficienții celor două ecuații de regresie stabilite sînt statistic diferiți de zero, deci semnificativi, fiind reținuți în ecuațiile respective.

Pentru a se putea aprecia dacă ecuațiile de regresie găsite descriu cu suficientă precizie dependența dintre coeficientul de transfer de masă al oxigenului

Tabelul 8

VERIFICAREA STATISTICĂ A COEFICIENȚILOR ECUAȚIEI DE REGRESIE (2); $t_{0,05;13} = 2,16$ [9]

Coeficient b_i	Dispersie $s_{b_i}^2$	Abatere medie pătratică s_{b_i}	Interval de încredere (Δb_i)	Verificare
$b_0 = 93,40$	0,2600	$\pm 0,51$	1,10	$\lvert \Delta b_0 \rvert < b_0$
$b_1 = 16,85$	0,1625	$\pm 0,40$	0,86	$\lvert \Delta b_1 \rvert < b_1$
$b_2 = 27,66$	0,1625	$\pm 0,40$	0,86	$\lvert \Delta b_2 \rvert < b_2$
$b_{12} = -1,75$	0,3250	$\pm 0,57$	1,23	$\lvert \Delta b_{12} \rvert < b_{12}$
$b_{11} = -5,26$	0,1869	$\pm 0,43$	0,92	$\lvert \Delta b_{11} \rvert < b_{11}$
$b_{22} = -8,76$	0,1869	$\pm 0,43$	0,92	$\lvert \Delta b_{22} \rvert < b_{22}$

Tabelul 9

VERIFICAREA STATISTICĂ A COEFICIENȚILOR ECUAȚIEI DE REGRESIE (3); $t_{0,05;13} = 2,16$ [9]

Coeficient b_i	Dispersie $s_{b_i}^2$	Abatere medie pătratică s_{b_i}	Interval de încredere $\lvert \Delta b_i \rvert$	Verificare
$b_0 = 61,8$	0,2600	$\pm 0,51$	1,10	$\lvert \Delta b_0 \rvert < b_0$
$b_1 = -3,72$	0,1625	$\pm 0,40$	0,86	$\lvert \Delta b_1 \rvert = b_1$
$b_2 = 10,3$	0,1625	$\pm 0,40$	0,86	$\lvert \Delta b_2 \rvert < b_2$
$b_{12} = -4$	0,3250	$\pm 0,57$	1,23	$\lvert \Delta b_{12} \rvert < b_{12}$
$b_{11} = -14,27$	0,1869	$\pm 0,43$	0,92	$\lvert \Delta b_{11} \rvert < b_{11}$
$b_{22} = -7,27$	0,1869	$\pm 0,43$	0,92	$\lvert \Delta b_{22} \rvert < b_{22}$

și cei doi factori analizați, viteza de aerare și raportul de recirculare, se verifică concordanța modelului cu ajutorul criteriului Fischer.

Valoarea calculată a criteriului se determină cu relația:

$$F_c = \frac{s^2_{conc.}}{s^2_0} \tag{8}$$

în care:

$s^2_{conc.}$ este dispersia provocată de modelul calculat (concordanță);

s^2_0 — dispersia reproductibilității rezultatelor.

Dispersia provocată de modelul propus se calculează cu relația:

$$s^2_{conc.} = \frac{SS_{conc.}}{\nu_1} \tag{9}$$

Suma pătratelor abaterilor dintre valorile calculate $(\tilde{y}_u)$ și cele experimentale (y_u) pentru toate valorile obținute s-a calculat astfel:

$$SS_{rez} = \sum_{u=1}^{N} (\tilde{y}_u - y_u)^2 \tag{10}$$

Din SS_{rez} se scade suma pătratelor abaterilor de la media aritmetică a valorilor y_u din experiențele paralele:

$$SS_0 = \sum_{u=1}^{n_0} (\tilde{y}_u - \bar{y}_0)^2 \tag{11}$$

Rezultă:

$$SS_{conc.} = SS_{rez} - SS_c \tag{12}$$

pentru un număr de grade de libertate ν_1:

$$\nu_1 = N - K' - (n_0 - 1) \tag{13}$$

K' fiind numărul de coeficienți necunoscuți din ecuația de regresie.

Schema calculului dispersiei provocată de ecuațiile de regresie (2) și (3) se prezintă în tabelele 10 și 11.

Valoarea calculată a criteriului Fischer este:

$$F_c = \frac{1,83}{1,3} = 1,40 \text{ (pentru ecuația 2)}$$

și:

$$F_c = \frac{6,16}{1,3} = 4,74 \text{ (pentru ecuația 3)}$$

Pentru $\alpha = 0,05$, valorile criteriului Fischer pentru $\nu_1 = 3$ și $\nu_2 = 4$ este [9]:

$F_{0,05;3;4} = 9,12$ (pentru ambele ecuații)

Întrucît $F_c < F_{0,05;\nu_1;\nu_2}$, pentru cazul fiecăreia dintre cele două ecuații de regresie, ipoteza privind concordanța modelului este verificată, ceea ce înseamnă că ambele ecuații descriu corect dependența studiată.

Analizînd ecuațiile de regresie determinate, se pot face următoarele aprecieri:

Tabelul 10

CALCULUL DISPERSIEI PROVOCATE DE ECUAȚIA DE REGRESIE (2)

Nr. exp. (u)	y_u	$\tilde{y}_u$	$\Delta y_u = \lvert\tilde{y}_u - y_u\rvert$	$(\Delta y_u)^2$	$\lvert\tilde{y} - \bar{y}_0\rvert$	$(\tilde{y} - \bar{y})^2$
1	33	33,12	0,12	0,0144	—	—
2	92	91,94	0,06	0,0036	—	—
3	70	70,32	0,32	0,1024	—	—
4	122	122,14	0,14	0,0196	—	—
5	107	106,70	0,30	0,0900	—	—
6	59	59,05	0,05	0,0025	—	—
7	115	114,99	0,01	0,0001	—	—
8	37	36,76	0,24	0,0576	—	—
9	92	93,40	1,40	1,9600	0	0
10	93	93,40	0,40	0,1600	0	0
11	93	93,40	0,40	0,1600	0	0
12	94	93,40	0,60	0,3600	0	0
13	95	93,40	1,60	2,5600	0	0

$$s^2_{conc.} = \frac{5,49}{3} = 1,83$$

Tabelul 11

CALCULUL DISPERSIEI PROVOCATE DE ECUAȚIA DE REGRESIE (3)

Nr. exp. (u)	y_u	$\tilde{y}_u$	$\Delta y_u = \lvert\tilde{y}_x - y_u\rvert$	$(\Delta y_u)^2$	$\lvert\tilde{y} - \bar{y}_0\rvert$	$(\tilde{y} - \bar{y}_0)^2$
1	28	29,68	1,68	2,8224	—	—
2	56	58,28	2,28	5,1984	—	—
3	31	30,24	0,76	0,5776	—	—
4	43	42,84	0,16	0,0256	—	—
5	27	27,99	0,99	0,9801	—	—
6	41	38,52	1,48	2,1904	—	—
7	63	61,82	1,18	1,3924	—	—
8	33	32,69	0,31	0,0961	—	—
9	62	61,80	0,20	0,0400	0,6	0,36
10	64	61,80	2,20	4,8400	0,6	0,36
11	63	61,80	1,20	1,4400	0,6	0,36
12	62	61,80	0,20	0,0400	0,6	0,36
13	61	61,80	0,80	0,6400	0,6	0,36

$$s^2_{conc.} = \frac{18,48}{3} = 6,16$$

a. În cazul ecuației de regresie (2), în intervalele de variație alese pentru factori, cea mai puternică influență o are raportul de recirculare a lichidului; analizînd semnele coeficienților, se constată creșterea valorii coeficientului de transfer de masă al oxigenului odată cu creșterea valorii factorilor studiați.

b. În cazul ecuației de regresie (3), în domeniul de căutare folosit, cea mai puternică influență o are, de asemenea, raportul de recirculare a lichidului; creșterea valorii coeficientului de transfer de masă al oxigenului este determinată de creșterea raportului de recirculare a lichidului și de micșorarea vitezei de aerare.

Dacă se examinează figurile 2 și 3, se constată că varianta constructivă I duce la realizarea unor valori mai mari ale coeficientului de transfer de masă al oxigenului, valori care cresc odată cu creșterea atît a vitezei de aerare, cît și a raportului de recirculare.

În cazul utilizării variantei constructive II, cînd rezultatele sînt mai slabe, comparativ cu cele înregis-

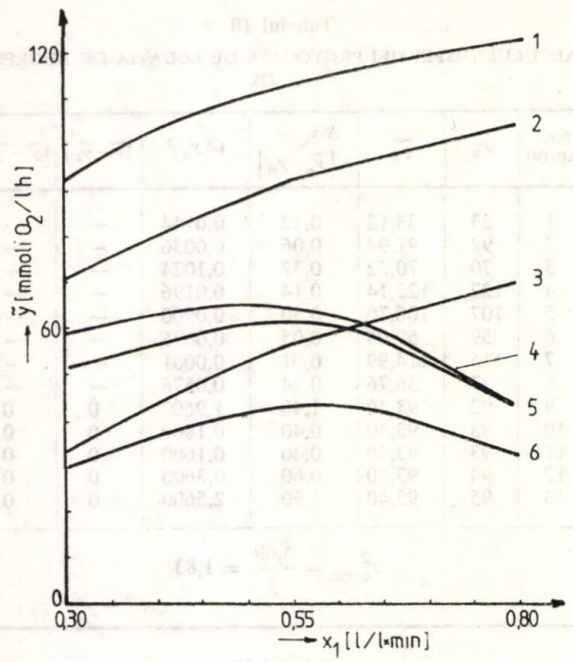


Fig. 2. Variaţia coeficientului de transfer de masă al oxigenului cu viteza de aerare:

1) varianta constructivă I, x_2 = ct = 0,44 recirculări/h;
2) varianta constructivă I, x_2 = ct = 0,33 recirculări/h;
3) varianta constructivă I, x_2 = ct = 0,22 recirculări/h;
4) varianta construcvită II, x_2 = ct = 0,44 recircurăi/h;
5) varianta constructivă II, x_2 = ct = 0,33 recirulări/h;
6) varianta constructivă II, x_2 = ct = 0,22 recirculări/h;

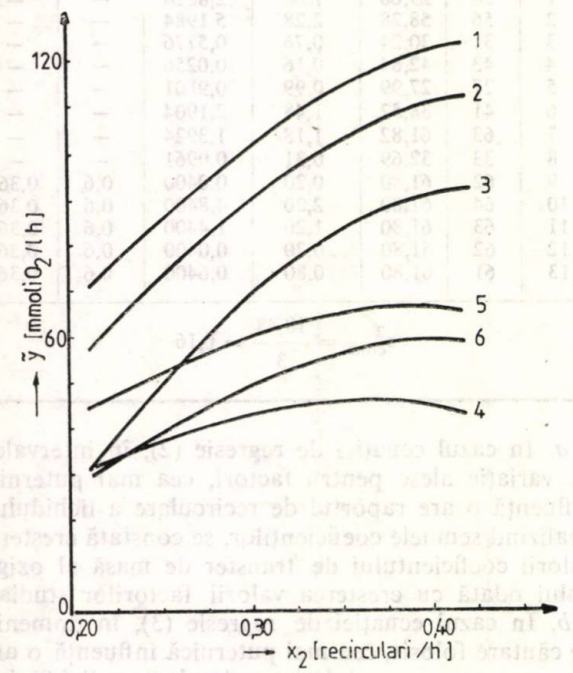


Fig. 3. Variaţia coeficientului de transfer de masă al oxigenului cu raportul de recirculare:

1) varianta constrctivă I, x_1 = ct = 0,81 1/1 min;
2) varianta constructivă I, x_1 = ct = 0,55 l/l min;
3) varianta constructivă I, x_1 = ct = 0,30 1/1 min;
4) varianta constructivă II, x_1 = ct = 0,80 1/1 min;
5) varianta constructivă II, x_1 = ct = 0,55 1/1 min;
6) varianta constructivă II, x_1 = ct = 0,30 1/1 min.

trate în cazul primei variante constructive, valoarea coeficientului de transfer de masă creşte odată cu creşterea raportului de recirculare şi prezintă o valoare optimă pentru viteza de aerare.

Concluzii

a. A fost elaborat un model matematic empiric care descrie dependenţa dintre coeficientul de transfer de masă al oxigenului *(y)* şi viteza de aerare (x_1), respectiv raportul de recirculare a lichidului (x_2), în cazul unui bioreactor cu ejector şi jet scufundat.

Modelul matematic a fost obţinut în urma experimentelor efectuate conform unui program rotabil compoziţional centrat de ordinul 2 şi este de forma:

— pentru varianta constructivă I:

$$\tilde{y} = 93{,}4 + 16{,}85x_1 + 27{,}66x_2 - 1{,}75x_1x_2 - 5{,}26x_1^2 - 8{,}76x_2^2$$

— pentru varianta constructivă II:

$$\tilde{y} = 61{,}8 - 3{,}72x_1 + 10{,}3x_2 - 4x_1x_2 - 14{,}27x_1^2 - 7{,}27x_2^2$$

b. Coeficienţii celor două ecuaţii de regresie propuse au fost verificate statistic cu ajutorul criteriului Student, fiind găsiţi toţi statistic diferiţi de zero, deci semnificativi.

c. A fost verificată ipoteza privind concordanţa modelului, folosindu-se în acest scop criteriul Fischer. Deoarece pentru ambele ecuaţii de regresie s-a găsit că $F_{calculat} < F_{0,05;\nu_1;\nu_2}$ se poate afirma, cu o probabilitate de 95%, că ambele ecuaţii descriu corect dependenţa studiată. Prin urmare, cele două ecuaţii ale modelului empiric pot fi utilizate în studiul procesului de transfer de masă al oxigenului în cazul bioreactorului analizat, concluziile desprinse în urma studiilor pe model fiind corecte pentru intervalele de variaţie considerate în cazul celor doi factori menţionaţi.

d. În cazul variantei constructive I, coeficientul de transfer de masă al oxigenului este influenţat favorabil atît de creşterea vitezei de aerare, cît şi de cea a raportului de recirculare.

Pentru varianta constructivă II, creşterea raportului de recirculare influenţează mai puţin pregnant coeficientul de transfer de masă al oxigenului, în timp ce creşterea vitezei de aerare peste o anumită valoare influenţează negativ procesul.

e. Dintre cele două variante constructive analizate, varianta I conduce la valori mai mari ale coeficientului de transfer de masă al oxigenului, deci este mai indicată pentru realizarea unor procese de fermentaţie.

Bibliografie

1. BRYANT, J., „The Characterization of Mixing in Fermentators" în „Advances in Biochemical Engineering", 5, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1977, p. 101.
2. TSAO, G. T. şi YOUNG HIE LEE „Annual Reports on Fermentation Processes", (ed. D. Perlman), 1, Academic Press, New York, p. 115.
3. AGAAKI ISHIZAKI ş.a., Agr. Biol. Chem., 37, nr. 1, 1973, p. 99.
4. KÖNIG, B., GEEWALD, C. şi SCHÜGERL, K., Eur. J. Appl. Microbiol. Biotech., 12, nr. 4, 1981, p. 205.
5. FAUST, U., PRÄVE, P. şi SUKATSCH, D. A., J. Ferment, Technol., 55 ,nr. 6, 1977, p. 609
6. VIESTUR, U. E., „Sistemi fermentaţii", Ed. Zinatne, Riga, 1986.
7. MAGEARU, V., „Controlul analitic al proceselor biotehnologice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, p. 182
8. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii din tehnologia chimică:", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976.
9. GLÜCK, A., „Metode matematice în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971.

Intrat în redacţie: 13.VII.1988

ION TĂNASE
ION IONECI
ŞTEFANIA BĂDUNĂ
IULIA STĂNCIOIU
LAURA VASZI
CONSTANTIN LUCA

Selectivitatea şi rezoluţia în metodele polarografice moderne

I. Evaluarea rezoluţiei calitative

C.Z.: 543.25

Este discutată problema selectivităţii şi rezoluţiei analitice teoretice pentru metodele polarografice moderne, utilizîndu-se în acest sens, teoria curbelor intensitate — potenţial. A fost realizat un program de calcul cu ajutorul căruia au fost determinate valorile minime ale diferenţei dintre potenţialele de pic în cazul a două specii electroactive, pentru care, pe curba polarografică comună, mai pot fi obţinute două maxime distincte la rapoarte de concentraţii şi număr de electroni schimbaţi impuse.

The problem of the theoretical analytical selectivity and resolution for up-to-date polarographic methods is discussed by means of the intensity potential curves theory. A calculation programme has been implemented by which the minimal values of the difference between the peak potentials for two electroactive species have been determined. For these species, on the common polarographic curve, two other distinct maximums may be obtained for certain ratios of concentration and number of replaced electrons.

Обсуждается проблема селективности и теоретического аналитического разрешения современных полярографических методов с использованием в этом контексте теории кривых интенсивность-потенциал. Осуществлена программа расчета, при помощи которой были определены минимальные значения разности пиковых потенциалов двух электроактивных специй, для которых на общей полярографической кривой еще могут быть получены два отчетливых максимума для заданных соотношений концентраций и числа замененных электронов.

Unul dintre avantajele deosebite ale metodelor polarografice moderne, în analiza chimică, îl constituie posibilitatea determinării simultane a două sau mai multor specii electroactive. Odată cu dezvoltarea din ultimii ani a acestor metode, ca urmare a progreselor electronicii şi microelectronicii, a fost necesar să se dea o definiţie precisă şi să se determine selectivitatea şi rezoluţia polarografică.

Noţiunea de *selectivitate analitică* se referă la posibilitatea unei metode de a detecta sau de a determina unul sau mai mulţi componenţi dintr-o probă, independent de prezenţa altor componente [1]. Problema selectivităţii a fost abordată de mai mulţi autori; astfel, Belcher [2—4] şi Betteridge [5] au scos în evidenţă necesitatea clarificării noţiunii de selectivitate şi a utilizării unor noţiuni noi, ca: selectivitate înaltă, neselectivitate, coeficient de selectivitate; Kaiser [6] a tratat selectivitatea unei metode analitice cu ajutorul funcţiei de răspuns a procesului analitic (matrice de calibrare), iar Wilson [7, 8], Pszoinski [9, 10] şi Luksza-Bienskowska [11] au examinat critic problema definirii şi evaluării selectivităţii.

Evaluarea riguroasă a selectivităţii unei metode de analiză se poate face numai cu ajutorul funcţiei de răspuns (y) şi a compoziţiei probei de analizat [1]. În acest sens, considerînd cazul unei funcţii de răspuns liniare în raport cu conţinuturile componentelor, aceasta se scrie astfel:

$$y = a_1c_1 + a_2c_2 + \ldots\ldots\ldots a_nc_n \qquad (1)$$

unde, prin c_1 s-a notat conţinutul componentului de determinat, iar prin c_2, $c_3 \ldots c_n$, conţinuturile celorlalte componente din probă. Metoda este selectivă, dacă a_1 este singurul coeficient diferit de zero.

Evaluarea selectivităţii unei metode de analiză este o problemă deosebit de complexă, cea mai adecvată cale constituind-o metoda experimentului factorial planificat, însoţită de analiza de regresie, cale pe care se evaluează răspunsul la un anumit număr de probe standard, cu compoziţie cunoscută şi repartizată după un plan experimental, adecvat evaluării mai corecte a funcţiei de răspuns. Prin

Dr. chim. ION TĂNASE, dr. chim. ION IONECI, ing. ŞTEFANIA BĂDUNĂ, chim. IULIA STĂNCIOIU şi chim. LAURA VASZI Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de chimie Fizică.

analiza statistică a funcţiilor de răspuns, se stabilesc semnificaţiile coeficienţilor şi se obţin, astfel, informaţiile necesare la selectivitatea metodei. Evident, orice metodă de analiză are o selectivitate limitată, respectiv, nu se poate determina cu ajutorul unei metode, un component dintr-o matrice cu orice compoziţie şi, în consecinţă, trebuie stabilite domeniile de compoziţie în limitele cărora selectivitatea unei metode este acceptabilă.

Fenomenul de influenţare a răspunsului sistemului pentru un component, de către conţinuturile altor componente din probă, este cunoscut sub denumirea de *efect de matrice*. Mecanismul de influenţare a răspunsului de către conţinuturile altor componente din probă se realizează prin fenomenele de *interferenţă* şi *interinfluenţă*. Se spune că are loc un fenomen de interferenţă atunci cînd semnalul pentru elementul de determinat nu poate fi evaluat separat de semnalele altor componente din proba de analizat. În legătură cu această formă de manifestare a efectului de matrice, se foloseşte noţiunea de *rezoluţie*, drept măsură a gradului de suprapunere a două curbe experimentale. Semnificaţia noţiunii de rezoluţie este schiţată grafic în figura 1, în care sînt prezentate două profile gaussiene, care pot aparţine la două picuri cromatografice, la două linii spectrale sau la două curbe polarografice.

Gradul de suprapunere a celor două profile poate fi evaluat de raportul:

$$R_s = 2\frac{\Delta x}{x_1 + x_2}, \qquad (2)$$

condiţia pentru un grad de suprapunere de 98% fiind:

$$\Delta x = 2\sigma_1 + 2\sigma_2, \qquad (3)$$

caz pentru care, $R_s = 1$.

Prin fenomen de interinfluenţă, se înţelege fenomenul de modificare a amplitudinii semnalului analitic, în funcţie de valorile conţinuturilor altor componente din proba de analizat.

Noţiunile de selectivitate şi de rezoluţie polarografică nu au fost încă definite precis, deşi, în perioada de început a metodelor polarografice în curent alternativ au fost prezentate opinii privind rezoluţia acestor metode, fără, însă, să se impună vreuna.

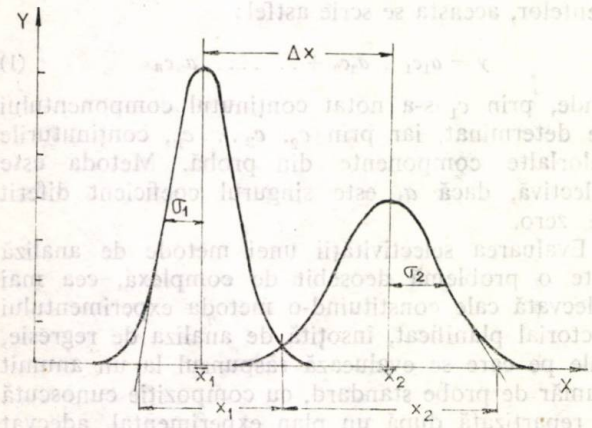


Fig. 1. Definirea rezoluţiei analitice.

Astfel, Schmidt şi Stackelberg [12] au introdus noţiunea de *separabilitate*, prin care definesc diferenţa între potenţialele de semiundă, care permite obţinerea a două trepte polarografice sau a două picuri distincte pentru două specii electroactive, precum şi noţiunea de *rezolvabilitate*, prin care se înţelege, de asemenea, o diferenţă între potenţialele de semiundă a două specii electroactive, $\Delta E_{1/2}$, care permite determinarea lor simultană, cu o eroare sistematică de 1% dată de suprapunerea polarogramelor corespunzătoare, considerînd egali [13, 14], curenţii limită de difuziune ai celor două specii electroactive.

Bobrowski şi colaboratorii au introdus noţiunile de rezoluţie calitativă şi rezoluţie cantitativă [15—17], arătînd că, indiferent de definiţia dată selectivităţii şi rezoluţiei tehnicilor polarografice, trebuie luate în consideraţie trei aspecte principale legate de determinarea simultană, pe cale polarografică, a două specii electroactive, şi anume:

1) posibilitatea determinării calitative a două specii electroactive, cu potenţialele de semiundă identice sau foarte apropiate. Cele două specii sînt determinabile calitativ, dacă pe polarograma comună, pot fi distinse două trepte polarografice sau două picuri;

2) posibilitatea determinării cantitative a două specii electroactive, cu potenţialele de semiundă apropiate, cu o precizie satisfăcătoare, această problemă fiind legată, de asemenea, de anticiparea erorilor sistematice posibile la determinarea simultană a două specii electroactive cu suprapunerea reciprocă a polarogramelor, pentru un $\Delta E_{1/2}$ şi un raport de concentraţie date;

3) posibilitatea determinării cantitative a concentraţiilor mici dintr-o specie electroactivă redusă la potenţiale mai negative, în prezenţa unui exces larg dintr-o a doua specie electroactivă redusă la potenţiale mai pozitive chiar la diferenţe $\triangle E_{1/2}$ relativ mari ale potenţialelor de semiundă ale celor două specii electroactive.

Mulţi autori consideră rezoluţia unor tehnici polarografice doar sub primul aspect din cele prezentate mai sus. Astfel, s-a arătat că, folosind polarografia în curent alternativ sinusoidal, este posibil să se determine două specii electroactive reduse reversibil, dacă diferenţa între potenţialele lor de pic în curent alternativ sinusoidal nu este mai mică de 40 mV [18—21]. Perker şi colaboratorii [22] indică o valoare similară pentru rezoluţia polarografiei impulsionale diferenţiale. Pe de altă parte, Kaplan [23] şi Bond [24] au criticat aprecierile din literatură referitoare la rezoluţia metodelor polarografice în curent alternativ. Astfel, Kaplan arată că potenţialele de pic de pe o polarogramă în curent alternativ sinusoidal, obţinută pentru două specii electroactive cu suprapunerea reciprocă a picurilor, pot fi diferite de potenţialele acestor picuri, obţinute cînd speciile sînt prezentate separat în soluţie, lucru care deteriorează rezoluţia metodelor polarografice în curent alternativ. Bond şi Canterford [24, 25] au arătat că, în general, determinarea cantitativă a două specii electroactive, ale căror picuri se suprapun, nu este posibilă şi au

examinat și valorile aproximative ale ΔE_p, care permit determinarea cantitativă a ambelor specii electroactive, cu erori sistematice mai mici de 1%, prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, dacă rapoartele de concentrație variază de la 1:100 la 100:1. În concluzie, determinarea simultană a două specii electroactive, pentru rapoartele de mai sus, este posibilă, în principiu, dacă potențialele de pic sînt separate prin cel puțin 300 mV.

În cele ce urmează, vor fi prezentate unele aspecte teoretice privind selectivitatea și rezoluția polarografică, atît în sens calitativ, cît și cantitativ, pentru metodele polarografice moderne: polarografia în curent alternativ sinusoidal—armonica fundamentală (a.c.p.). polarografia cu undă pătrată (s.w.p.) polarografia impulsională diferențială (d.p.p.) și polarografia în curent continuu derivată (d.d.c.p.) Metodele enumerate, cu excepția polarografiei în curent continuu derivate, sînt utilizate în mod curent, în analiza multicomponent, datorită simplității evaluării polarogramelor lor, care au forma de pic, iar curentul maxim de pic este măsurat față de linia de bază. Asemenea polarograme fac posibilă obținerea unei determinări exacte a curenților de pic, la concentrații foarte mici ale speciilor reduse la potențiale mai negative, în prezența unui exces apreciabil din specia electroactivă redusă la potențiale mai pozitive.

Luînd în considerație teoria curbelor intensitate—potențial pentru procese de electrod reversibile, în cadrul metodelor discutate [18—20, 26—29], se poate arăta că, în polarografia în curent alternativ sinusoidal—armonica fundamentală, relația între curentul alternativ măsurat și tensiunea continuă aplicată electrodului picurător de mercur este exprimată prin relația (4):

$$i^A = \frac{n^2 F^2 \Delta E^A (D\omega)^{1/2} AC_0}{4RT} \cosh^{-2} \varphi \qquad (4)$$

și:

$$I_p^A = \frac{n^2 F^2 \Delta E^A (D\omega)^{1/2} AC_0}{4RT} \qquad (5)$$

cu condiția ca amplitudinea tensiunii alternative suprapuse $\Delta E^A \leqslant 8/n$ mV. În polarografia în curent alternativ cu undă pătrată, relația între tensiunea continuă aplicată electrodului picurător de mercur și curentul măsurat, poate fi scrisă sub forma:

$$i^S = \frac{n^2 F^2 \Delta E^s \cdot D^{1/2} AHC_0}{4\,RT \pi^{1/2} t_s^{1/2}} \cosh^{-2} \varphi \qquad (6)$$

și:

$$I_p^S = \frac{n^2 F^2 \Delta E^S \cdot D^{1/2} \cdot AHC_0}{4RT\,\pi^{1/2} t_s^{1/2}} . \qquad (7)$$

unde H este o constantă caracteristică aparatului.

În polarografia impulsională, pentru o amplitudine a impulsului diferențial, $\Delta E^p \leqslant RT/nF$. o curbă intensitate-potențial este descrisă prin relația (8):

$$i^P = \frac{n^2 F^2 \Delta E^p D^{1/2} A \cdot C_0}{4RT\,\pi^{1/2} t_p^{1/2}} \cosh^{-2} \varphi \qquad (8)$$

și:

$$I_p^P = \frac{n^2 F^2 \Delta E^p D^{1/2} AC_0}{4RT\,\pi^{1/2} t_p^{1/2}} \qquad (9)$$

În cazul polarografiei în curent continuu, gradientul undei polarografice, $\mathrm{d}i/\mathrm{d}E$ este înregistrat în funcție de potențialul aplicat electrodului picurător de mercur. Relația teoretică între semnalul înregistrat $\mathrm{d}i/\mathrm{d}E$ și potențial poate fi obținută din binecunoscuta ecuație pentru o undă reversibilă în curent continuu, scrisă sub următoarea formă:

$$i = i_d \frac{1}{1 + \exp 2\varphi} \qquad (10)$$

După diferențiera ecuației (10) și efectuarea substituției $I_p = (\mathrm{d}i/\mathrm{d}E)_{E=E_{1/2}}$ se obține:

$$\frac{\mathrm{d}_i}{\mathrm{d}E} = i^D = I_p \cosh^{-2} \varphi \qquad (11)$$

unde:

E este potențialul electrodului picurător de mercur în curent continuu;

E_p — potențialul de pic, potențialul continuu corespunzător valorii maxime a curentului măsurat în polarografia în curent alternativ sinusoidal (a.c.p.), polarografia cu undă pătrată (s.w.p.), polarografia impulsională diferențială (d.p.p.) și valoarea maximă a semnalului în polarografia în curent continuu derivată (d.d.c.p.);

i — curentul;

i_d — curentul-limită de difuziune;

i^A, i^S, i^P, i^D — curentul instantaneu în a.c.p., s.w.p., d.p.p. și semnalul înregistrat în d.d.c.p.;

I_p — curentul de pic al unei singure specii electroactive în electrolitul-suport pur;

$I_p' = (I_p + \Delta I)$ — curentul de pic aparent al unei specii electroactive în prezența unei alte specii electroactive;

E^A — amplitudinea tensiunii alternative aplicate în a.c.p.;

E^S — amplitudinea undei pătrate aplicate în s.w.p.;

E^P — amplitudinea impulsului în d.p.p.;

ω — pulsația semnalului alternativ aplicat.

$$\varphi = \frac{nF}{RT}(E - E_p)$$

t_s — semiperioada undei pătrate în s.w.p.;

t_p — timpul în care se efectuează măsurarea în d.p.p.

Toate celelalte simboluri au semnificația cunoscută din polarografie.

Dacă potențialul E este egal cu unul dintre potențialele de pic, atunci ecuațiile (4), (6) și (8) pot fi scrise sub următoarea formă generală:

$$i^{A,S,P,D} = I_p^{A,S,P,D} \cosh^{-2} \varphi, \qquad (12)$$

relație care arată că, pentru un proces reversibil de electrod, forma curbelor teoretice deduse pe baza ei este practic identică cu cele obținute în a.c.p., s.w.p., d.p.p. și d.d.c.p. (vezi figura 2), motiv pentru

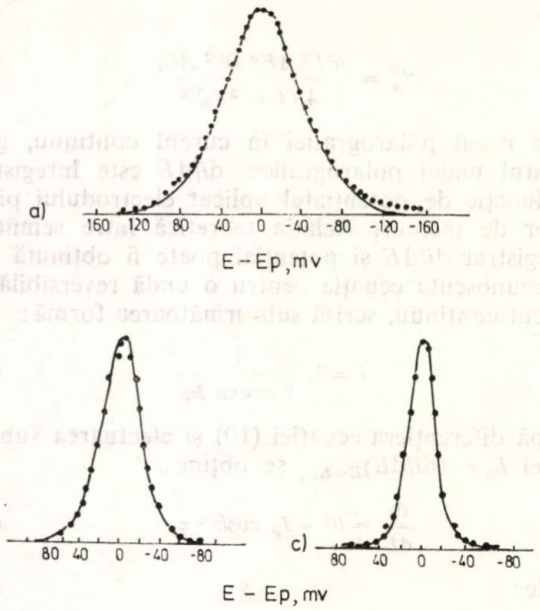


Fig. 2. Comparaţie între curbele polarografice în curent alternativ sinusoidal, obţinute pentru:
a) Tl+, $5 \cdot 10^{-5}$ mol. dm^{-3}; b) Cd^{2+} ,$1 \cdot 10^{-5}$ mol. dm^{-3} şi c) In^{3+}, $1 \cdot 10^{-5}$ mol. dm^{-3} în HCl, 1 mol. dm^{-3}.

care toate evaluările ce vor fi prezentate în continuare sînt legate de rezoluţia teoretică a metodelor menţionate.

În vederea realizării unei descrieri exacte a rezoluţiei acestor metode, B o b r o w s k i [15] arată că trebuie avute în vedere o serie de obiective:

1) determinarea unei diferenţe minime între potenţialele de pic corespunzătoare reducerii a două specii electroactive, care să permită să se distingă picurile corespunzătoare pe polarograma comună, şi determinarea unei asemenea diferenţe la care valorile potenţialelor de pic pentru primul component rămîn încă neafectate de prezenţa celui de-al doilea component. Soluţionarea acestei cerinţe va determina *rezoluţia calitativă* a tehnicilor discutate;

2) determinarea diferenţei minime, ΔE_p, în cazul curbelor polarografice suprapuse corespunzătoare reducerii a două specii electroactive, care face ca creşterea curenţilor de pic să fie cuprinsă între 0,1 şi 10%. în acest mod determinîndu-se *rezoluţia cantitativă* a metodelor polarografice menţionate;

3) calcularea raportului curenţilor de pic, $y = I_{p1}/I_{p2}$, pentru un ΔE_p dat, necesar pentru determinarea uneia dintre speciile electroactive, cu erori la citirea curentului de pic cuprinse între 0,1 — —10%, date de suprapunerea celei de-a doua specii electroactive. Aceste erori sistematice, alese arbitrar, trebuie să aprecieze bine exactitatea metodelor polarografice.

Suma a două curbe polarografice suprapuse, pentru două specii electroactive cu potenţiale de pic apropiate, poate fi exprimată astfel:

$$i = i_1 + i_2 = I_{p_1} \cosh^{-2} \varphi_1 + I_{p2} \cosh^{-2} \varphi_2, \quad (13)$$

unde I_{p_1} şi I_{p_2} reprezintă curenţii de pic pentru prima şi, respectiv, a doua specie electroactivă, iar:

$$\varphi_1 = \frac{n_1 F}{RT} (E = E_{p1}); \quad \varphi_2 = \frac{n_2 F}{RT} (E - E_{p2}) \quad (14)$$

Ecuaţia (13) este valabilă dacă:

— procesele de electrod sînt controlate de difuziune;

— nu există interacţiuni între speciile electroactive şi produsele de electroliză;

— nu se produc procese de absorbţie sau desorbţie pe suprafaţa electrodului;

— ambele procese de electrod sînt reversibile;

— este realizabilă aditivitatea curenţilor;

— sînt aplicate valori mici ale amplitudinii ΔE^A sau ΔE^P.

Dacă se ia în consideraţie raportul curenţilor de pic $I_{p_1}/I_{p_2} = y$, se va obţine:

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{y\, n_1^2\, D_1^{1/2}}{n_2^2\, D_2^{1/2}}, \quad (15)$$

iar dacă se consideră $D_1 \simeq D_2$, atunci:

$$\frac{C_2}{C_1} = y \frac{n_1^2}{n_2} \quad (16)$$

Ecuaţia (16) permite să se evalueze raportul concentraţiilor pentru un raport de curent dat şi viceversa.

Revenind la ecuaţia (13) şi împărţind-o prin I_{p_1}, iar apoi substituind raportul curenţilor de pic prin y şi normalizînd expresia obţinută pentru curentul total, rezultă:

$$i = \cosh^{-2} \varphi_1 + y \cosh^{-2} \varphi_2 =$$

$$= \frac{1}{\left[\frac{\cosh\ n_1 F}{RT} (E - E_{p_1})\right]^2} + \frac{Y}{\left[\frac{\cosh\ n_2 F}{RT} (E - E_{p_2})\right]^2} \quad (17)$$

Dacă acum se consideră că $E_{p_1} = 0$, rezultă că $\Delta E_p = E_{p_2}$, şi înlocuind în ecuaţia (17) valoarea $F/2RT = 0{,}01946$ (la 25°C), se obţine:

$$i = \frac{1}{[\cosh\ (0{,}01946\, n_1 E)^2} - \frac{1}{[\cosh\ (0{,}01946\, n_2\, (\Delta E_p - E))]^2} \quad (18)$$

Reprezentînd grafic curentul total i în funcţie de potenţialul aplicat electrodului picurător de mercur, conform ecuaţiei (18), pot fi distinse trei cazuri extreme ale funcţiei, aşa cum se poate observa şi din figura 3: polarograma comună a două specii

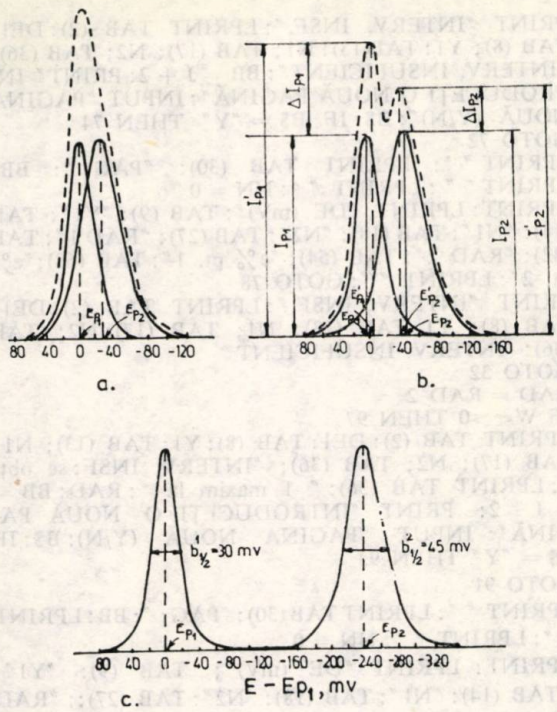


Fig. 3. Polarograme în curent alternativ sinusoidal ($n_1 = 3$; $n_2 = 2$) cu:

a) suprapunere completă; b) cu suprapunere parţială; c) fără suprapunere ——— picuri individuale; — — — curbă comună.

electroactive cu suprapunere completă (a), cu suprapunere parţială (b) şi fără suprapunere (c). Dacă funcţia descrisă de ecuaţia (18), care prezintă cele trei situaţii extreme pentru y, n_1, n_2 şi ΔE_p date, poate duce la separarea picurilor a două curbe suprapuse, atunci, aceasta defineşte rezoluţia calitativă. Valorile funcţiei de mai sus, pentru potenţialele ambelor maxime, dau erori sistematice cauzate de suprapunerea ambelor curbe.

În vederea aprecierii corecte a rezoluţiei calitative, deci a diferenţelor minime între potenţialele de pic, ΔE_p, pentru n_1, n_2 şi y date, folosind ecuaţia (18), s-a procedat la întocmirea unui program în limbajul BASIC, program prezentat alăturat. Cu ajutorul acestui program, folosind un calculator Sharp PC 1 500, au fost calculate diferenţele minime între potenţialele de pic, ΔE_p, ale n_1, n_2 şi y impuse, pentru care curba polarografică comună obţinută în curent alternativ, are două maxime distincte. Toate aceste valori sînt prezentate în tabelul 2. Se poate observa că cea mai bună rezoluţie calitativă pentru tehnicile discutate este obţinută atunci cînd raportul curenţilor de pic este $y = 1:1$, caz în care se mai pot observa picuri separate pe polarograma comună a două curbe suprapuse cu $n_1 = 1$ şi $n_2 = 1$, chiar pentru $\Delta E_p = 68$ mV, iar cînd $n_1 = n_2 = 2$, $\Delta E_p = 34$ mV şi $n_1 = n_2 = 3$, $\Delta E_p = 23$ mV. Cînd concentraţia relativă a uneia dintre cele două specii electroactive creşte, diferenţa ΔE_p minimă, necesară pentru a separa cele două picuri, creşte. Astfel, dacă curentul de pic al uneia dintre speciile electroactive este de 1000 de ori mai mare decît al celeilalte, diferenţa potenţialelor celor două picuri trebuie să fie de 90 mV pentru $n_1 = n_2 = 3$, 135 mV pentru $n_1 = n_2 = 2$ şi 270 mV pentru $n_1 = n_2 = 1$. Cea mai puternică descreştere a rezoluţiei calitative este cauzată de creşterea excesului speciei electroactive care determină o reducere de un singur electron.

Este de remarcat faptul că potenţialele de pic de pe polarograma comună diferă de potenţialele de pic ale celor două specii electroactive, obţinute în cazul prezenţei lor separate în soluţie, aşa cum este ilustrat şi în figura 2, curba (b). Modificarea celor două potenţiale de pic se realizează în sensul apropierii acestora, deci al scăderii ΔE_p, aceasta depinzînd în cea mai mare măsură de raportul concentraţiilor celor două specii electroactive. În foarte multe cazuri, aceste modificări nu depăşesc cîţiva milivolţi, mai ales cînd raportul curenţilor $y = I_1/I_2 = 1$. Însă, pentru valori ale ΔE_p foarte apropiate de valoarea limită, aceste modificări devin importante, fiind cuprinse între 10 şi 30 mV. În tabelul 1 sînt prezentate deplasările (modificările) potenţialelor de pic, ca rezultat al suprapunerii reciproce a celor două curbe.

În concluzie, se poate arăta că ecuaţiile prezentate şi discutate în această lucrare, împreună cu programul de calcul elaborat, permit, pe baza rezultatelor prezentate în tabelele 1 şi 2, o mai bună şi mai corectă înţelegere a posibilităţilor metodelor polarografice moderne, din punctul de vedere al selectivităţii şi rezoluţiei analitice. Rezultatele obţinute prin aplicarea ecuaţiilor prezentate, după realizarea tuturor presupunerilor făcute, reprezintă valorile adevărate ideale. În practică, totuşi, cele mai multe procese de electrod nu decurg complet reversibil şi multe fenomene fizice şi chimice sînt legate de reducerea speciei electroactive (formarea amalgamului la electrodul picurător de mercur, prezenţa curenţilor rezidual şi capacitiv, selectarea nepotrivită a parametrilor instrumentali), rezultînd diferenţe între curbele intensitate-potenţial teoretice şi cele experimentale, şi producînd, astfel, o deteriorare a rezoluţiei experimentale.

Este bine ştiut faptul că, înaintea aplicării unor metode polarografice pentru determinarea simultană a două sau mai multe specii electroactive sau a uneia în prezenţa altora, care se presupun a interfera, influenţa reciprocă a ambelor specii asupra valorilor curenţilor de pic şi a potenţialelor sînt examinate experimental, lucru care necesită un timp considerabil. Din acest motiv, autorii consideră că datele prezentate în lucrare, care încearcă să caracterizeze selectivitatea şi rezoluţia acestor tehnici, vor permite să se estimeze erorile sistematice la determinarea a două specii electroactive, cît şi economisirea timpului afectat examinării preliminare a interferenţelor reciproce.

```
4 LPRINT TAB (20); "REZOLUȚIA METODELOR POLAROGRAFICE": LPRINT " ": LPRINT" "
6 LPRINT "Prin suprapunerea celor 2 curbe de polarizare se obține o curbă care poate avea 1 sau 2 maxime."
7 LPRINT "Cazul A, cu 1 maxim, este specificat."
8 LPRINT "În cazul B, cele 2 maxime ale curbei de suprapunere sînt diferite de maximele originale prin:"
9 LPRINT "— poziția pe axa (mV) (se calculează cele 2 rădăcini)": LPRINT "— valoarea absolută (se calculează eroarea introdusă de suprapunere)": LPRINT " "
10 LPRINT "C = F/(2*R*T); la temperatura de 25 grd C constanta C = 01946": C = 01946: LPRINT " ": LPRINT" "
12 MM = 0: NN = 0
13 LPRINT: LPRINT "DE (mV)"; TAB (9); "Y1"; TAB (14); "N1"; TAB (18); "N2": TAB (27); "RAD 1"; TAB (42); "RAD 2"; TAB (54); "e% pt. 1"; TAB (68); "e% pt. 2"
14 LPRINT " ": LPRINT " "
15 FOR N1 = 1 TO3
16 FOR N2 = 1 TO3
17 IP2 = 1; IP1 = 1
18 FOR J 0 = TO 20
19 IF J = 0 THEN IP2 = 1: GOTO 25
20 IP2 = 5*J
25 Y = IP1/IP2: Y1 = 1/Y
26 FOR 16 = 1 TO 250 STEP 10
27 DE1 = 59+16
28 NN = NN + 1
29 W = 25—NN
30 K = 2: DE = DE1: E = DE: S1 = GOTO 39
32 NEXT 16
33 INPUT *CONTINUATI (Y/N)"; C$: IF C$ = "Y" THEN 35
34 END
35 NEXT J
36 NEXT N2
37 NEXT N1
39 GOSUB 300: 1 = —8*C*(N1*(F1 — 1)*F1/(F1 + 1)^3 +
+ Y*N2*F2*(F2 — 1)/(F2 + 1)^3)
40 IF MM< = 3000 THEN 49
41 IF W<>0 THEN 46
42 LPRINT " ": LPRINT TAB (2); DE1; TAB (8); Y1; TAB (13); N1; TAB (17); N2; TAB (36); "RAD. SI NT ÎN AFARA INTERV. ANALIZAT": LPRINT " " : MM = 0: BB = J + 2; PRINT "INTRODUCEȚI O NOUĂ PAGINĂ": INPUT "PAGINA NOUĂ (Y/N)"; B$: IF B$ = "Y" THEN 44
43 GOTO 42
44 LPRINT " ": LPRINT TAB (30); "PAG": ; BB: LPRIN " ": LPRINT " ": NN = 0
45 LPRINT: LPRINT "DE (mV)"; TAB (9): "Y1": TAB (14); "N1": TAB (18): "N2"; TAB (27); "RAD 1"; TAB (42); "RAD 2"; TAB (54); "e% pt. 1"; TAB (68);" "e% pt. 2"; LPRINT" "; GOTO 47
46 LPRINT " "; LPRINT TAB (2); DE1: TAB (8); Y1; TAB (13); N1; TAB (17); N2; TAB (36); "RAD. SI NT IN AFARA INTERV. ANALIZAT": LPRINT " ": : MM = 0
47 GOTO 32
49 IF ABS (1)< 0000001 THEN 100
50 Q = F1: GOSUB 350: R1 = R: Q = F2; GOSUB 350: : R2 = R: 12 = R1* N1 2 + R2* N2 2*Y: E = E — 1/ /12: IF ABS (E)<ABS (DE) THEN 39
60 IF K = 2 THEN E2 = E: K = 1: E = 0: DE = —DE; S1 = 0; GOTO 39
70 IF S1<>0 THEN 80
71 IF W<>0 THEN 77
72 PRINT "INTERV. INSF.": LPRINT TAB (2): DE1; TAB (8); Y1: TAB(13): N1; TAB (17); N2; TAB (36); "INTERV. INSUFICIENT": BB = J + 2: PRINT" INTRODUCEȚI O NOUĂ PAGINĂ": INPUT "PAGINA NOUĂ (Y/N)": B$: IF B$ = "Y" THEN 74
73 GOTO 72
74 LPRINT " ": LPRINT TAB (30): "PAG: ": BB: LPRINT " " : LPRINT " ": NN = 0
75 LPRINT: LPRINT "DE (mV)": TAB (9): "Y1": TAB (14): "N1": TAB (18): "N2": TAB (27): "RAD 1": TAB (42): "RAD 2": TAB (54): "e% pt. 1": TAB (68);"e% pt. 2": LPRINT " ": GOTO 78
77 PRINT "INTERV. INSF.": LPRINT TAB (2): DE1; TAB (8); Y1: TAB (13); N1; TAB (17): N2; TAB (36): "INTERV. INSUFICIENT"
78 GOTO 32
80 RAD = RAD 2
90 IF W<>0 THEN 97
91 LPRINT TAB (2): DE1: TAB (8): Y1: TAB (13); N1; TAB (17); N2; TAB (36); "INTERV. INSF: se obț. ": LPRINT TAB (36): " 1 maxim la ": RAD: BB = = J + 2: PRINT "INTRODUCEȚI O NOUĂ PAGINĂ": INPUT "PAGINA NOUĂ (Y/N): B$: IF B$ = "Y" THEN 93
92 GOTO 91
93 LPRINT " ": LPRINT TAB (30); "PAG: ": BB: LPRINT " ": LPRINT " ": NN = 0
94 LPRINT: LPRINT "DE (mV)"; TAB (9): "Y1": : TAB (14): "N1": TAB (18): "N2": TAB (27):: "RAD 1": TAB (42): "RAD 2": TAB (54): "e% pt. 1": TAB (68): "e% pt. 2": LPRINT " ": GOTO 98
97 PRINT "INTER. INSF."; LPRINT TAB (2): DE1; TAB (8); Y1; TAB (13); N1; TAB (17); N2; TAB (36); "INTERV. INSF.: se obț. ": LPRINT TAB (36): : "1 maxim la": RAD
98 GOTO 32
100 IF K = 2 THEN RAD 2 = DE — E: PRINT "RAD 2 = ": RAD 2: E2 = E: K = 1: E = 0: DE = —DE: : GOTO 39
110 RAD 1 = E: PRINT "RAD 1 = ": RAD 1: E1 = —E
120 IF S1 = 0 THEN RAD = RAD 1: GOTO 90
130 IF ABS (E1 — E2) < 1 THEN RAD = RAD 2: GOTO 90
210 E = E1: DE = —DE: GOSUB 300
220 E11 = 400*(F1/(F1 + 1)^2 + Y*F2/(F2 + 1)^2 —.25): PRINT"e 1%": USING"# # # # .# #": E11: E = E2: GOSUB 200
230 E22 = 400*(F1/Y/(F1 + 1)^2 + F2/(F2 + 1) 2 — 25): : PRINT "e 2%": USING"# # # # # #": E22
240 LPRINT " ": IF W<>0 THEN 245
241 LPRINT TAB (2): DE1: TAB (8): Y1: TAB (13): N1: : TAB (17): N2: TAB (22): RAD 1: TAB (36): RAD 2: TAB (51): E11: TAB (65): E22: BB = J + 2 PRINT "INTRODUCEȚI O NOUĂ PAGINĂ": INPUT "PAGINA NOUĂ (Y/N)": B$: IF B$ = "Y" THEN 243
242 GOTO 241
243 LPRINT" ": LPRINT TAB (30): "PAG:": BB: LPRINT : LPRINT " ": NN = 0
244 LPRINT: LPRINT "DE (mV)": TAB (9); "Y1": TAB (14): "N1": TAB (18): "N2": TAB (27): "RAD 1": : TAB (42): "RAD 2": TAB (54): "e% pt. 1": TAB (68): "e% pt. 2": LPRINT " ": GOTO 250
245 LPRINT TAB (2): DE1: TAB (8): Y1: TAB (13): N1: : TAB (17): N2: TAB (22): RAD 1: TAB (36): RAD 2: : TAB (51): E11: TAB (65): E22
250 GOTO 32
300 MM = MM + 1: F1 = EXP(2*N1*C*E): F2 = EXP (2*N2*C.(E — DE))
310 RETURN
350 R = —16*C*C*((Q + 1)*(2 + Q — 1) —3*Q*(Q — — 1))/(Q + 1)^4*SQR(Q): RETURN
```

Tabelul 1

MODIFICAREA POTENȚIALELOR DE PIC PE POLAROGRAMELE COMUNE, CA REZULTAT AL SUPRAPUNERII CURBELOR PENTRU DOUĂ SPECII ELECTROACTIVE $\frac{\Delta(E'_p - E_p)}{n}$, CÎND $n_1 = n_2 = 1$

Nr. crt.	Raportul curenților de pic $y = \frac{I_2}{I_1} = \frac{C_2 n_2^2}{C_1 n_1^2}$	ΔE pentru primul (I) și, respectiv, al doilea pic (II), mV																					
		70		80		90		100		120		150		200		250		300					
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II				
		(−)	(+)	(−)	(+)	(−)	(+)	(−)	(+)	(−)	(+)	(−)	(+)	(−)	(+)	(−)	(+)	(−)	(+)				
1	1 : 1	22,58	22,58	11,71	11,71	7,17	7,17	4,60	4,60	2,00	2,00	0,60	0,60	0,08	0,08	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01				
2	1 : 2							2,08	13,63	0,96	4,41	0,29	1,24	4,27	0,17	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01				
3	1 : 3									0,63	7,60	0,19	1,91	0,02	0,25	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01				
4	1 : 4									0,47	13,18	0,14	2,62	0,02	0,34	< 0,01	0,04	< 0,01	< 0,01				
5	1 : 5											0,11	3,39	0,01	0,43	< 0,01	0,06	< 0,01	< 0,01				
6	1 : 10											0,05	8,51	0,008	0,88	< 0,01	0,12	< 0,01	< 0,01				
7	1 : 15													0,005	1,35	< 0,01	0,18	< 0,01	0,02				
8	1 : 20													< 0,01	1,83	< 0,01	0,24	< 0,01	0,04				
9	1 : 25													< 0,01	2,34	< 0,01	0,20	< 0,01	0,04				
10	1 : 30													< 0,01	2,87	< 0,01	0,37	< 0,01	0,05				
11	1 : 35													< 0,01	3,43	< 0,01	0,43	< 0,01	0,06				
12	1 : 40													< 0,01	4,02	< 0,01	0,49	< 0,01	0,07				
13	1 : 45													< 0,01	4,65	< 0,01	0,56	< 0,01	0,07				
14	1 : 50													< 0,01	5,32	< 0,01	0,62	< 0,01	0,08				
15	1 : 55													< 0,01	6,05	< 0,01	0,68	< 0,01	0,69				
16	1 : 60													< 0,01	6,83	< 0,01	0,75	< 0,01	0,10				
17	1 : 65													< 0,01	7,71	< 0,01	0,81	< 0,01	0,11				
18	1 : 70													< 0,01	8,70	< 0,01	0,88	< 0,01	0,12				
19	1 : 75													< 0,01	9,85	< 0,01	0,94	< 0,01	0,13				
20	1 : 80													< 0,01	11,28	< 0,01	1,01	< 0,01	0,14				
21	1 : 85													< 0,01	13,25	< 0,01	1,08	< 0,01	0,14				
22	1 : 90															< 0,01	1,14	< 0,01	0,15				
23	1 : 100															< 0,01	1,28	< 0,01	0,17				
24	1 : 250																	< 0,01	0,32				
25	1 : 500																	< 0,01	0,49				
26	1 : 750																	< 0,01	0,66				
27	1 : 1000																	< 0,01	0,83				
28	1 : 2500																	< 0,01	2,85				
29	1 : 5000																	< 0,01	5,60				
30	1 : 7500																	< 0,01	8,45				
31	1 : 10.000																	< 0,01	12,30				
32	1 : 25.000																	0,10	16,30				
33	1 : 50.000																	0,30	20,30				
34	1 : 75.000																	0,50	25,0				
35	1 : 100.000																	0,7	29,0				

Pentru aceste diferențe între potențialele de pic ale celor două specii electroactive, se obține un singur maxim pe polarograma comună

Tabelul 2

VALORILE DIFERENȚELOR POTENȚIALELOR DE PIC. ΔEp MINIME, NECESARE SEPARĂRII A DOUĂ PICURI

Nr. crt.	Raportul curenților de pic $I = \frac{I_2}{I_1} = \frac{C_2 n_2^2}{C_1 n_1^2}$	ΔEp, mV								
		$n_1 = 1$ $n_2 = 1$	$n_1 = 2$ $n_2 = 2$	$n_1 = 3$ $n_2 = 3$	$n_1 = 1$ $n_2 = 2$	$n_1 = 2$ $n_2 = 1$	$n_1 = 1$ $n_2 = 3$	$n_1 = 3$ $n_2 = 1$	$n_1 = 2$ $n_2 = 3$	$n_1 = 3$ $n_2 = 2$
1	1 : 1	68	34	23	57	57	46	46	33	33
2	1 : 2	98	49	33	62	69	50	54	37	38
3	1 : 3	111	56	37	68	80	53	62	41	44
4	1 : 4	119	60	40	75	90	57	70	45	50
5	1 : 5	125	65	34	80	100	60	80	50	60
6	1 : 10	150	75	50	90	120	70	100	60	70
7	1 : 15	155	78	52	100	130	70	100	60	70
8	1 : 20	165	83	55	100	140	80	120	60	80
9	1 : 25	170	85	57	100	140	80	130	70	80
10	1 : 30	175	88	59	110	150	80	130	70	80
11	1 : 35	180	90	60	110	150	80	140	70	80
12	1 : 40	185	93	62	110	160	80	140	70	90
13	1 : 45	188	94	63	110	160	80	140	70	90
14	1 : 50	190	95	64	110	160	80	150	70	90
15	1 : 55	193	97	65	110	160	80	150	70	90
16	1 : 60	196	98	66	120	170	90	150	70	90
17	1 : 65	199	100	67	120	170	90	150	80	90
18	1 : 70	202	101	68	120	170	90	160	80	90
19	1 : 75	205	103	69	120	170	90	160	80	90
20	1 : 80	207	104	69	120	170	90	160	80	100
21	1 : 85	209	105	70	120	180	90	160	80	100
22	1 : 90	210	105	70	120	180	90	160	80	100
23	1 : 95	210	105	70	120	180	90	160	80	100
24	1 : 100	210	105	70	120	180	90	170	80	100
25	1 : 250	230	115	77	130	200	100	190	90	110
26	1 : 500	250	125	84	140	220	100	210	90	120
27	1 : 750	260	130	87	145	230	105	220	95	125
28	1 : 1 000	270	135	90	150	240	110	230	100	130
29	1 : 2 500	285	142	95	157	255	115	245	105	137
30	1 : 5 000	300	150	100	165	270	120	260	110	145
31	1 : 7 500	315	158	105	172	285	125	275	115	153
32	1 : 10 000	330	165	110	180	300	130	290	120	160
33	1 : 25 000	345	172	115	187	315	135	305	125	167
34	1 : 50 000	360	180	120	195	330	140	320	130	175
35	1 : 75 000	375	187	125	203	345	145	335	135	183
36	1 : 100.000	390	195	130	210	360	150	350	140	190

Bibliografie

1. LITEANU, C. și RÎCĂ, I., „Optimizarea proceselor analitice", Ed. Academiei R.S.R., 1985, p. 32.
2. BELCHER, R., Talanta, **12**, 1965, p. 192.
3. BELCHER, R., și BETTERIDGE, D., Talanta, **13**, 1966, p. 535.
4. BELCHER, R., Talanta, **23**, 1976, p. 883.
5. BETTERIDGE, D., Talanta, **12**, 1965, p. 129.
6. KAISER, H., Z. Anal. Chem., **260**, 1972, p. 252.
7. WILSON, A. L., Talanta, **12**, 1965, p. 701.
8. WILSON, A. L., Talanta, **21**, 1974, p. 1109.
9. PSZONICKI, L., Talanta, **24**, 1977, p. 613.
10. PSZONICKI, L., Chem. Anal., **25**, 1980, p. 439.
11. PSZONICKI, L. și LUKSZA-BIENSKOWSKA, A., Talanta, **24**, 1977, p. 617.
12. SCHMIDT, H. și VON STACKELBERG, M., „Modern Polarographic Methods", Academic Press, New York, Londra, 1963, p. 2.
13. FISCHER, D. J., BELEW, W. L. și KELLEY, M. T., Polarography 1964, Proc. 3 rd. Int. Conference, Southampton, 1964, I, p. 116.
14. BOND, A. M., Anal. Chim. Acta., **74**, 1975, p. 163.
15. BOBROWSKI, A., Chem. Anal., **28**, 1983, p. 557.
16. BOBROWSKI, A. și WALCZAK, M., Chem. Anal **29**, 1984, p. 663.
17. BOBROWSKI, A. și ROTERMAN, I., Chem. Anal., **31**, 1986, p. 167.
18. BREYER, B., BAUER, H., „Alternating Current Polarography and Tensametry, Interscience", New-York, Londra, 1963, p. 15.
19. ROBIN, J., „Introduction aux methods electrochimiques", Masson, Paris, 1967, p. 261.
20. GALUS, Z., „Fundamentals of electrochemicals analysis", PWN-Polisch Scientific Publishers, Varșovia, 1976, p. 501.
21. CROW, D. R. și WESTWOOD, J. V., „Polarography", Methuen and Co., Londra, 1968, p. 129.
22. PERKER, C., HARLEN, M., și BADOZ-LAMBLING, J., Zh. Anal. Khim., **224**, 1967, p. 302.
23. KAPLAN, B., Zh. Anal. Khim., **26**, 1971, p. 1054.
24. BOND, A. M. și CANTENFORD, J. H., Anal. Cehm., **43**, 1971, p. 393.
25. BOND, A. M. și CANTENFORD, J. H., Anal. Chem., **44**, 1972, p. 738.
26. SMITH, D. E., CRC Crit. Rev. Anal. Chem., **2**, 1971, p. 246.
27. SMITH, D. E., „Electroanalitical Chemistry", (ed.) Bond A. J. I, Dekker M., New York, 1966, p. 1–155.
28. DAMASKIN B. B., The Principles of Current Methods for the Electrochemical Reactions, Mc. Graw-Hill, New York, 1967.
29. BOND A. M., „Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, Bassel, 1980.

Intrat în redacție: 6.VI.1988

QIU XING-CHU
XUE GUANG
ZHU YING-QUAN

Studiul spectrofotometric al reacției toriului cu clorfosfonazo-mA (CPA-mA)

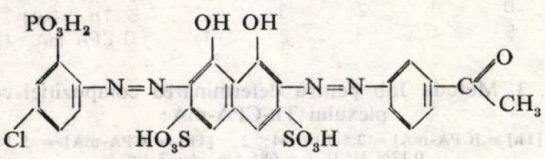
C.Z.: 543.42.062:546.841

Se propune o metodă nouă, simplă, rapidă și sensibilă, pentru determinarea spectrofotometrică a toriului. În mediu de acid clorhidric (0,06—0,18 N), toriul formează cu CPA-mA un complex verde, cu compoziția 1:1, care prezintă un maximum de absorbție la 685 nm, cu un coeficient molar de absorbție de $1{,}04 \cdot 10^5$ $l.mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ și cu o constantă aparentă de instabilitate, de $5{,}42 \cdot 10^{-12}$. La temperatura camerei, culoarea complexului este stabilă cel puțin 24 ore. Dintre cei 22 de ioni studiați, numai ionii pământurilor rare interferă în determinare.

A new, simple, fast and sensitive method for the spectrophotometric determination of the thorium is proposed. In a hydrochloric acid medium (0.06—0.18 N), the thorium and the CPA-mA give a green complex, (1:1 ratio) the maximal absorption being at 685 nm with a molar absorption coefficient of 1.04 10^5 $l.mol^{-1}$ cm^{-1} and an apparent instability constant of $5.42 \cdot 10^{-12}$. At the room temperature, the colour of the complex is stable for at least 24 hours. Of the 22 studied ions, only those belonging to rare earths interfere in the determination.

Предлагается новый простой, быстрый и чувствительный метод спектрофотометрического определения тория. В солянокислой среде (0,06—0,18 н) торий образует с CPA-т А комплекс состава 1:1, зеленого цвета имеющий максимум абсорбции при 685 нм при молекулярном коэффициенте абсорбции равном $1{,}04 \cdot 10^5$ $л.моль^{-1}.см^{-1}$ и кажущейся постоянной неустойчивости равной $5{,}42 \cdot 10^{-12}$. При комнатной температуре цвет комплекса устойчив не менее 24-х часов. Из 22-х изученных ионов только ионы редкоземельных металлов мешают определению.

Clorfosfonazo-mA (CPA-mA), un colorant azoic cu următoarea structură:



a fost utilizat în R. P. Chineză, în ultimii ani, ca reactiv de culoare pentru determinarea pământurilor rare [1], a calciului [2] și a uraniului [3]. Reactivul se caracterizează printr-o bună sensibilitate.

În lucrare, este prezentat studiul spectrofotometric al sistemului Th—CPA—mA.

Partea experimentală

Reactivi și aparatură

Toți reactivii folosiți au fost de puritate analitică și toate soluțiile s-au preparat cu apă distilată, deionizată.

Soluția stoc de toriu s-a preparat prin dizolvarea a 1,1379 g oxid de toriu (de puritate spectrală), uscat la 800°C, la greutate constantă, în 50 ml acid azotic concentrat, la care s-au adăugat cîteva picături de acid fluorhidric. Masa obținută s-a evaporat pînă aproape de uscare. S-a repetat evaporarea cu 20 ml acid azotic concentrat. Reziduul s-a dizolvat în 25 ml acid clorhidric concentrat, s-a trecut cantitativ într-un balon cotat de 100 ml și s-a adus la semn cu apă. Din această soluție, s-au preparat, prin diluare, alte soluții standard:

— CPA-mA (East China Normal University Chem. Ind. Mfg.) — soluție apoasă 0,05%;

— acid oxalic — soluție apoasă 5%;

— acid ascorbic — soluție apoasă 5%, proaspăt preparată.

Măsurătorile de absorbanță s-au efectuat cu un spectrofotometru model 72 (Shanghai Analytical Instruments Factory).

Pentru măsurătorile de *p*H s-a utilizat un *p*H-metru S-73.

Mod de lucru

Din soluția stoc se pipetează, într-un balon cotat de 25 ml, un volum de soluție care să nu conțină mai mult de 20 μg toriu. Se adaugă 10 ml apă și două picături soluție de fenolftaleină. Se adaugă

QIUXING-CHU, XUE GUANG și ZHU YING—QUAN — Republica Populară Chineză.

soluție de NaOH 1N pînă cînd indicatorul virează și apoi, în picături, soluție de HCl 1N pînă la decolorare. Se adaugă, suplimentar, 1 ml HCl 1:1, apoi 1,5 ml soluție CPA-mA, și se aduce balonul cotat, la semn, cu apă distilată. Se agită bine și se lasă să stea, la temperatura camerei, 20 min. Se măsoară absorbanța la 685 nm, în cuva de 3 cm, față de un martor preparat în aceleași condiții.

Rezultate și discuții

În mediu acid (realizat cu acid clorhidric, sulfuric sau azotic), CPA-mA reacționează cu toriul formînd un complex verde. Spectrele de absorbție ale reactivului (curba *1*) și ale complexului (curba *2*) sînt reprezentate în figura 1. Complexul cu toriu prezintă două maxime de absorbție, la 615 și la 685 nm, în timp ce absorbanța reactivului este continuu descrescătoare, iar la lungimi de undă peste 680 nm, ea este mai mică decît absorbanța complexului. Pentru acest motiv, toate determinările ulterioare au fost efectuate la $\lambda = 685$ nm.

Efectul aciditații mediului asupra absorbanței complexului este arătat în figura 2. Se constată că absorbanța este maximă și constantă în domeniul de concentrații, în acid clorhidric cuprins între 0,06 și 0,18 N. Toate determinările au fost efectuate la o concentrație, în acid clorhidric, de 0,12 N.

S-a constatat că, pentru o cantitate de 20 μg toriu, 1 ml soluție 0,05% de CPA-mA dă o absorbanță maximă și constantă; pentru acest considerent, cantitatea de reactiv utilizat în toate măsurătorile a fost de 1,5 ml soluție de CPA-mA 0,05%.

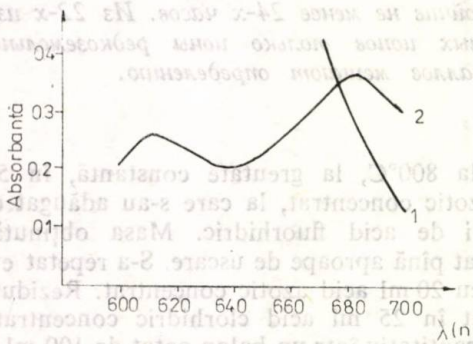


Fig. 1. Spectrul de absorbție al CPA-mA (*1*) și al complexului său cu toriul (*2*):
[CPA-mA] = 8,6·10⁻⁶ M; [Th] = 1,72 10⁻⁶ M; 0,12N HCl; $d = 3$ cm.

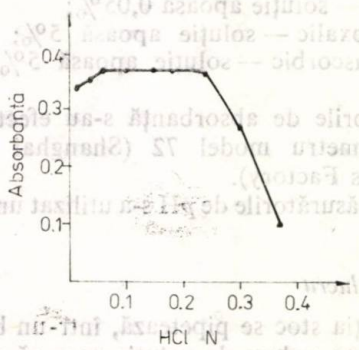


Fig. 2. Influența aciditații asupra absorbanței complexului Th-CPA-mA:
[CPA-mA] = 8,6·10⁻⁶ M; [Th] = 1,72·10⁻⁶ M; $\lambda = 685$ nm; $d = 3$ cm

Dezvoltarea culorii este completă, la temperatura camerei, în decurs de 20 min. Ea este stabilă timp de 24 h. Restul reactivilor, în cantitățile menționate, nu influențează absorbanța complexului (1 ml soluție 5% de acid oxalic; 1 ml soluție 5% de acid ascorbic).

Compoziția complexului Th-CPA-mA a fost determinată prin metoda lui J o b [4], metoda raportului molar [5], metoda pantelor [6] și metoda dreptelor [7]. Reprezentarea tuturor acestor metode este făcută în figurile 3—6. Toate indică, pentru complex, raportul molar Th: CPA-mA = 1:2.

Constanta aparentă de instabilitate *(K)* a complexului a fost determinată prin metodele M a j u m d a r [8], B e n t [9] și M c c o n n e l l [10]. Reprezentarea acestor trei metode este făcută în figurile 4, 7 și 8. Valoarea medie calculată pentru $K = 5{,}42 \cdot 10^{-12}$.

În condițiile optime de formare a complexului, condiții menționate mai sus, legea Lambert-Beer este respectată în domeniul 0—20 μg Th/25 ml. Prin calcularea coeficientului molar de absorbție a rezultat valoarea $1{,}04 \cdot 10^5$ l.mol^{-1}. cm^{-1}.

S-a verificat interferența diferiților ioni metalici la determinarea toriului cu reactivul propus. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1. La probe, a fost adăugat acid ascorbic pentru a reduce Fe(III).

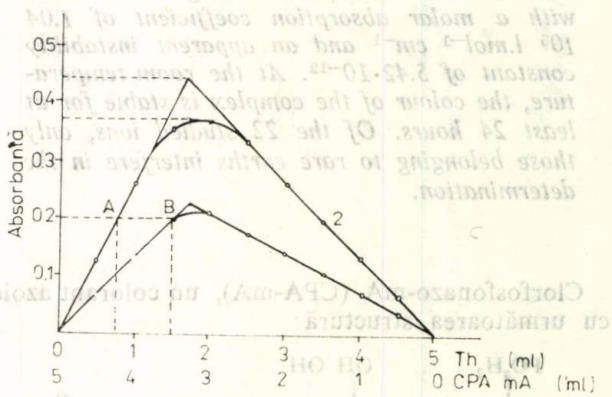


Fig. 3. Metoda Job pentru determinarea compoziției complexului Th-CPA-mA:
1 — [Th] = [CPA-mA] = 2,5·10⁻⁵ M; *2* — [Th] = [CPA-mA] = 5·10⁻⁶M 0,12N HCl; $\lambda = 685$ nm, $d = 3$ cm.

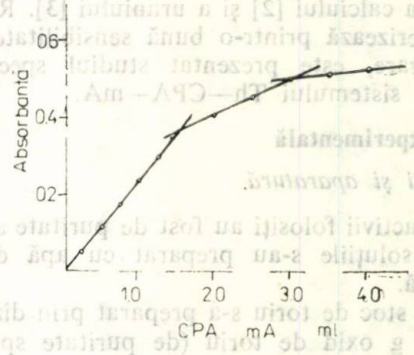


Fig. 4. Metoda rapoartelor molare:
[Th] = constant (1,5 ml soluție 5·10⁻⁵ M) [CPA-mA] = variabilă (0—4,5 ml soluție 5·10⁻⁵ M).

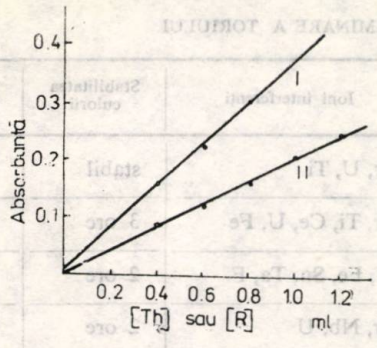


Fig. 5. Metoda pantelor:
I – [CPA-mA] = constant (3 ml soluție $5 \cdot 10^{-5}$ M CPA-mA într-un volum de 25 ml), [Th] = variabilă (0–2 ml soluție $5 \cdot 10^{-5}$ M într-un volum de 25 ml); *II* – [Th] = constant (1,5 ml soluție $5 \cdot 10^{-5}$ M Th într-un volum de 25 ml), [CPA-mA] = variabilă, 0–2 ml soluție $5 \cdot 10^{-5}$ M într-un volum de 25 ml

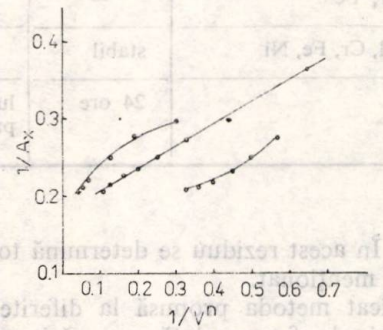


Fig. 6. Metoda liniară.

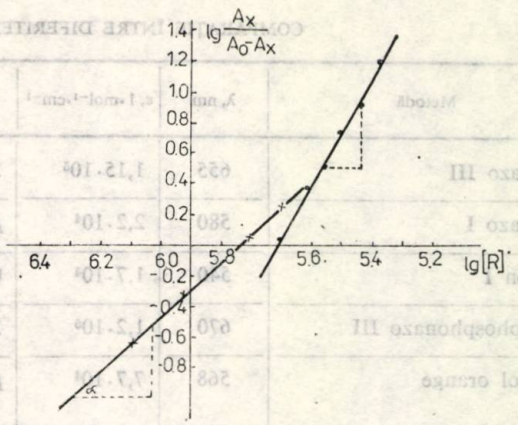


Fig. 7. Determinarea constantelor aparente de instabilitate, prin metoda Bent și French.

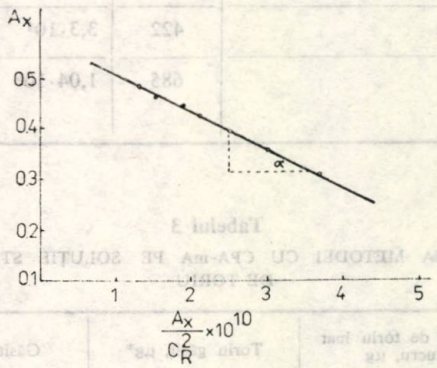


Fig. 8. Determinarea constantelor aparente de instabilitate, prin metoda Mcconnell.

Tabelul 1

EFECTELE DIVERȘILOR IONI ASUPRA DETERMINĂRII TORIULUI (TORIU LUAT ÎN LUCRU, 10 μg/25 ml)

Ion	Cantitate adăugată, μg	Formă de adăugare	Th găsit, μg	Eroare relativă, %
U(VI)	25	UO_2Cl_2	10,5	+5
Zr(IV)	150	$ZrOCl_2$	10,08	+0,8
Ti(IV)	40	$K_2Ti(C_2O_4)_3$	10,14	+1,4
Ce^{3+}	1	$CeCl_3$	10,75	+7,5
La^{3+}	1	$LaCl_3$	10,75	+7,5
Y^{3+}	1	YCl_3	10,75	+7,5
Yb^{3+}	1	$YbCl_3$	10,68	+6,8
Cr(VI)	1 000	$K_2Cr_2O_7$	10,5	+5
Mn^{2+}	500	$MnCl_2$	10,0	0
Cu^{2+}	80	$CuSO_4$	9,8	−2
W(VI)	500	Na_2WO_4	10,27	+2,7
Ca^{2+}	50	$CaCl_2$	10,0	0
Mg^{2+}	2 000	$MgCl_2$	10,0	0
Fe^{3+}	1 500	$FeCl_3$	10,5	+5
V(V)	1 000	NH_4VO_3	10,0	0
Mo(VI)	500	$(NH_4)MoO_4$	10,75	+7,5
Al^{3+}	1 500	$Al_2(SO_4)_3$	10,5	+5
Zn^{2+}	1 000	$ZnCl_2$	10,14	+1,4
Cd^{2+}	1 000	$CdCl_2$	9,87	−1,3
F^-	500	NaF	10,0	0
PO_4^{3-}	5 000	KH_2PO_4	9,73	−2,7

Dintre ionii studiați, numai elementele pămînturilor rare prezintă interferențe mari (pentru mascarea lor se poate utiliza acid oxalic). Se poate afirma că metoda prezentată este mai selectivă decît altele. Compararea acestor metode este prezentată în tabelul 2.

Aplicații

Metoda propusă a fost aplicată pentru determinarea toriului în uraniul metalic. În acest scop, într-o primă etapă, a fost necesară separarea uraniului. Conform indicațiilor lui Ishii și Takeuchi [22], uraniul se poate separa cantitativ de toriu, prin extracție cu amestec de tributilfosfat-benzen (3:7), dintr-o soluție care conține acid clorhidric în concentrație 4,5—5 N. Separarea pe această cale este eficientă și pare mai simplă decît aceea prin precipitare sau cu schimbători de ioni.

Procedeul este următorul: se cîntărește, într-un pahar Erlenmeyer, o cantitate de material corespunzătoare la 3—20 μg de toriu și se dizolvă, la cald, în 50 ml HCl (6 N), care conține 1,5 ml apă oxigenată 30%. Se răcește la temperatura camerei și se transferă cantitativ într-o pîlnie de separare de 150 ml. Se adaugă 50 ml amestec de tributil-fosfat-benzen (3:7). Acest amestec este agitat energic cîteva minute. Se separă fazele și se îndepărtează faza organică. Se repetă extracția de două ori. Se reunesc fazele apoase într-o altă pîlnie de separare, care conține 10 ml benezen. Se separă din nou fazele; faza apoasă este transferată într-un pahar Erlenmeyer de 150 ml și evaporată pe baie de apă, pînă

Tabelul 2

COMPARAȚIE ÎNTRE DIFERITELE METODE DE DETERMINARE A TORIULUI

Metodă	λ, nm	ε, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Aciditatea mediului	Ioni interferenți	Stabilitatea culorii	Literatură
Arsenazo III	655	$1{,}15 \cdot 10^5$	3 N HCl	Zr, U, Ti	stabil	11–12
Arsenazo I	580	$2{,}2 \cdot 10^4$	pH = 2	Zr, Ti, Ce, U, Fe	3 ore	13–14
Thoron I	540	$1{,}7 \cdot 10^4$	0,12 N HCl	Ti, Fe, Sn, Ta, F	2 ore	15
Chlorphosphonazo III	670	$1{,}2 \cdot 10^5$	2,5 N HCl	Zr, Nb, U	2 ore	16–17
Xylenol orange	568	$7{,}7 \cdot 10^4$	pH = 4	Al, Bi, Fe, Ga, Ti, Zr, U, Cu	stabil	18
Metylthymol blue	580	$5{,}0 \cdot 10^4$	pH = 4,3	Zr, U, Al, Bi, Fe, Ga	stabil	19
Eriochrom negru T	700	$3{,}5 \cdot 10^4$	pH = 9,2	Zr, Fe	–	20
Quercetin	422	$3{,}3 \cdot 10^4$	pH = 2,7 – 3,5	Al, Cr, Fe, Ni	stabil	21
CPA-mA	685	$1{,}04 \cdot 10^5$	0,06–0,18 N HCl		24 ore	lucrerea prezentă

Tabelul 3

APLICAREA METODEI CU CPA-mA PE SOLUȚIE STANDARD DE TORIU

Standard de toriu luat în lucru, μg	Toriu găsit, μg*	Găsit, %
2,1	2,05	98
5,0	5,01	100,2
6,0	5,95	99
7,2	7,2	100
10,0	10,1	101

* Fiecare valoare este media a trei determinări.

Tabelul 4

COMPARAȚIE ÎNTRE METODA PROPUSĂ ȘI METODA CU ARSENAZO III

Nr. probei	Toriu, %		Medie	Deviație standard, %
	Arsenazo III	CPA-mA		
1	0,0019	0,0018; 0,0018, 0,0017; 0,0018, 0,0019; 0,0018	0,0018	0,000063
2	0,0038	0,0037; 0,0039 0,0039; 0,0038 0,0037	0,0038	0,0001
3	0,0080	0,0079; 0,0079, 0,0078; 0,0078 0,0079; 0,0079	0,0079	0,000052

la uscare. În acest reziduu se determină toriul după procedeul menționat.

S-a aplicat metoda propusă la diferite cantități de toriu și, de fiecare dată, s-a găsit peste 98% din toriul introdus. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.

Datele cuprinse în tabelul 4 indică faptul că rezultatele obținute prin această metodă concordă cu cele obținute prin metoda cu arsenazo III [23].

Bibliografie

1. * * * East China Normal University, Physical testing and chemical analysis, 15, nr. 1, 1979.
2. XING-CHU QIU și YING-QUAN ZHU, Analyst 108, 1983, p .754.
3. GUANG XUE, China Chemical Reagents, 4, 1982, p. 332.
4. JOB, P., Ann. Chim., 9, 1928, p. 113.
5. YOE, J. H., și JONES, A. L., Ind. Eng. Chem .Anal., 72, 1950, p. 4 488.
6. HARVEY, A. E. și MANNING, J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 4 488.
7. ASMUS, E., Z. Anal. Chem., 183, 1961, 321.
8. MAJUMDAR, A. K. și CHAKRABARTTY, M. M., Anal. Chim. Acta, 19, 1958, p. 373.
9. BENT, H. și FRENCH, C., J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, 569.
10. MCCONNELL, H., J. Am. Chem. Soc. 72, 1950, p. 3 164.
11. SAVVIN, S. B., Talanta, 11, 1964, p. 1.
12. KUZNETSOV, V. I. și SAVVIN, S. B., Radiokhimiya, 3, 1961, p. 79.
13. HOLCOMB, H. P. și YOE, J. H., Microchem. J., 4, 1960, p. 463
14. GERKHARDT, L. I., Zh. Analit. Khim., 14, 1959, p. 434.
15. PALMER, A. R., Anal. Chim. Acta. 19, 1958, p. 458.
16. FADEEVA, V. I. și ALIMARIN, I. P., Zh. Analit. Khim., 17, 1962, p. 1 020.
17. YAMAMOTO, T., Anal. Chim. Acta, 63, 1973, p. 65.
18. MUKHENJI, A. K., Microchem, J., 11, 1966, p. 243.
19. ADAM, J. și PRIBIL, R., Talanta, 16, 1969, p. 1 596.
20. LOTT, P. F., CHENG, K. L. și KWAN B. C., Anal. Chem., 32, 1960, p. 1 702.
21. FLETCHER, M. H. și MILKEY, R. G., Anal. Chem., 28, 1956, p. 1 402.
22. ISHII, D. și TAKEUCHI, T., Japan Analyst, 10, 1961, p. 1 125.
23. MARCZENKO, Z. „Spectrophotometric determination of elements". Chichester, Ellis Horwood, 1976.

Intrat în redacție: 21.III.1989

CONSTANTIN PĂTROESCU
FLORINA PIOARĂ
IULIA PĂTROESCU

O nouă metodă spectrofotometrică pentru determinarea aurului

C.Z.: 543.42.062:546.59

Se descrie o nouă metodă spectrofotometrică rapidă pentru determinarea aurului. Metoda se bazează pe acţiunea oxidativă a aurului (III) asupra colorantului Albastru Trypan. Măsurarea diminuării absorbanţei colorantului este proporţională cu concentraţia aurului din soluţie. În lucrare, se prezintă date referitoare la stabilirea parametrilor reacţiei (aciditate, lungime de undă, concentraţia reactivului, stabilitatea produsului de reacţie, interferenţe, limitele de verificare a legii Beer-Lambert) şi rezultatele obţinute la analiza aurului din concentrate de nisipuri aluvionare.

A new spectrophotometric method for the fast determination of the gold is described. The method is based on the fast oxidative action of the gold on Trypan blue dye in a low acid medium. The decrease of the dye absorbance is proportional to the concentration of the gold in the solution. Data regarding the determination of the reaction parameters (acidity, wavelength, reagent concentration, stability of the reaction product, interferences, range of Beer-Lambert law validity) as well as the results obtained by the analysis of gold in alluvial sands are presented.

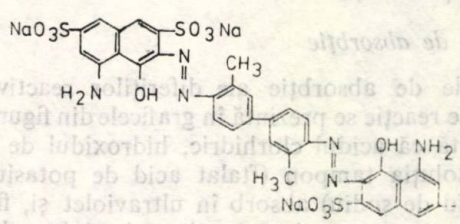
Описан новый быстрый спектрофотометрический метод определения золота. Метод основан на окислительном действии золота (III) на краситель Голубой Трипан. Измеренное уменьшение абсорбанцы красителя пропорционально концентрации золота в растворе. В работе приводятся данные относительно установления параметров реакции (кислотности, длины волны, концентрации реактива, устойчивости продукта реакции, мешающие влияния, пределы в которых проверено соблюдение закона Беера-Ламберта) и результатов, полученных при анализе золота из концентратов аллювиональных песков.

Din literatura chimico-analitică se constată că pentru determinarea spectrofotometrică a aurului din diferite materiale, se pot folosi, atît reactivi anorganici, cît şi reactivi organici.

O primă categorie de metode spectrofotometrice se bazează pe reducerea ionului Au(III) la aur metalic coloidal, folosind ca reducători: metale (magneziu, zinc, aluminiu, fier, nichel), amalgame (de zinc, plumb, bismut), săruri [clorură de staniu (II), sulfat de fier (II), nitrat de mercur (I)] şi reactivi oragnici (acid oxalic, acid ascorbic, complexoni, hidrochinonă, tioacetona Mikler, acid antranilic etc.). În final, soluţia de aur coloidal se protejează cu anticoagulanţi şi se fotometrează [1—4].

O altă categorie de metode spectrofotometrice se bazează pe proprietatea ionului Au(III) de a forma complecşi interni coloraţi cu diferiţi reactivi organici sau derivaţi (alcooli, fenoli, aldehide, cetone, acizi, amine) sau complecşi de asociere cu coloranţi organici bazici (trifenilmetanici, antipirinici, heterociclici) care se fotometrează direct sau după extracţie cu solvenţi (cloroform, tetraclorură de carbon, benzen etc.) [5—9].

În lucrare este studiată reacţia de decolorare a reactivului Trypan blue de către o soluţie de aur (III). Formula reactivului sintetizat prin dublă diazotare este următoarea:



Partea experimentală

Reactivi şi aparate

Reactivii utilizaţi sînt: acid tetracloroauric hidratat ($HAuCl_4 \cdot aq$) cu conţinut de aur, de 51,5%, produs al firmei Fluka AG; Trypan blue, produs al firmei Fluka; acid clorhidric, produs al firmei

Conf. dr. chim. CONSTANTIN PĂTROESCU, chim. FLORINA PIOARĂ şi chim. IULIA PĂTROESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Merck; hidroxid de potasiu, produs al firmei BDH; tampoane de *p*H, preparate din reactivi românești; eter dietilic produs de „Reactivul" București.

Măsurătorile spectrometrice s-au efectuat cu un spectrometru Specord UV-VIS (Carl Zeiss-Jena). Spectrele soluțiilor au fost înregistrate în cuve de cuarț cu drum optic de 10 mm.

Soluții

S-au preparat următoarele soluții:

— soluție de aur cu titrul $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³. S-a obținut prin cîntărirea acidului tetracloroauric, reluarea, cu apă distilată, în balon cotat de 250 cm³ adăugarea a 25 cm³ acid clorhidric conc. și completarea pînă la semn cu apă distilată.

— soluție de reactiv. S-a preparat o soluție de concentrație 0,5% (masă pe volum) prin cîntărire și dizolvare în apă, în balon cotat de 250 cm³.

— soluție de acid clorhidric 1/10 (volum/volum). S-a obținut prin diluarea cu apă distilată a unei soluții de HCl conc.

— soluție de hidroxid de potasiu 1 N. S-a obținut prin diluarea cu apă distilată a unei soluții standard BDH-CVS.

Modul de lucru

În baloane cotate de 50 cm³ s-au transferat, între 0,25 și 2,0 cm³, soluție de aur și, corespunzător, între 1,75 și 0,00 cm³, soluție de HCl 1/10 astfel ca, în fiecare balon, să se afle aceeași cantitate de acid clorhidric. Apoi, în fiecare balon s-au adăugat 1,50 cm³ soluție de reactiv și 4 cm³ soluție de KOH 1 N. Baloanele s-au completat pînă la semn cu soluție tampon cu *p*H 4 (formată din ftalat acid de potasiu, hidroxid de sodiu și apă distilată). Soluțiile s-au omogenizat prin agitare.

În aceleași condiții, s-a pregătit și o soluție de reactiv fără aur, formată din: 2,0 cm³ HCl 1/10, 1,5 cm³ soluție de reactiv, 4,0 cm³ soluție de KOH 1 N și soluție tampon cu *p*H 4, pînă la completarea volumului, la 50 cm³. După aproximativ 20 min se măsoară absorbanța soluției de reactiv în raport cu soluțiile care conțin cantități crescătoare de aur, la 595 nm. Rezultatele măsurătorilor s-au folosit pentru trasarea graficului de etalonare.

Rezultate și discuții

Spectre de absorbție

Spectrele de absorbție ale diferiților reactivi și produse de reacție se prezintă în graficele din figura 1. Se constată că acidul clorhidric, hidroxidul de potasiu și soluția tampon (ftalat acid de potasiu + + hidroxid de sodiu) absorb în ultraviolet și, fiind în mare exces, nu prezintă maxime și minime, benzile lor de absorbție extinzîndu-se în funcție de concentrație. Soluțiile de Au(III), de Fe(III) și HNO_3 prezintă maxime de absorbție la 315—325 nm și, practic, nu absorb în domeniul vizibil. Soluțiile de reactiv absorb lumina, atît în ultraviolet, cît și în vizibil. Astfel, soluția de reactiv, în raport cu apa, prezintă trei maxime de absorbție, două situate în domeniul ultraviolet, la 250 și 325 nm și unul foarte

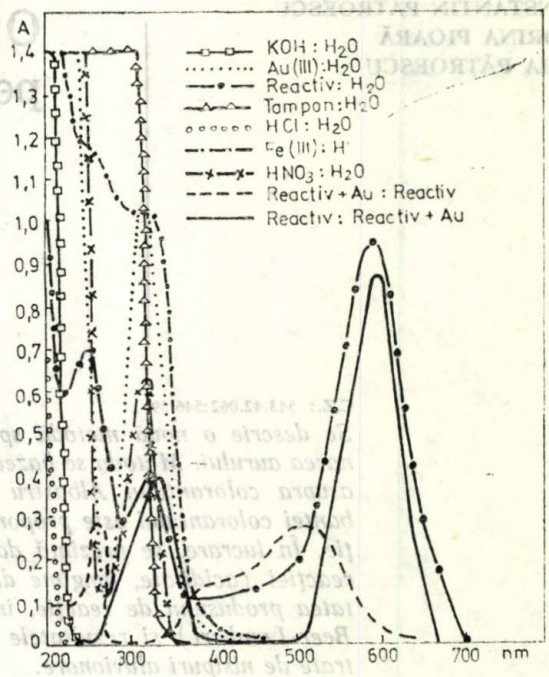


Fig. 1. Spectre de absorbție.

pronunțat, situat în domeniul vizibil, la 595 nm. Soluția de reactiv, și aur, în raport cu reactivul, prezintă două maxime de absorbție, unul situat la 260 nm și altul situat la 510 nm. De altfel, după cîteva zile, soluția de reactiv și aur își modifică culoarea de la albastru la roz. În sfîrșit, soluția de reactiv, în raport cu soluția de reactiv și aur, prezintă două maxime clare de absorbție, unul situat la 330 nm și altul situat la 595 nm. Aceasta din urmă este, de altfel, lungimea de undă la care s-a măsurat absorbanța pentru toate experiențele efectuate în continuare.

Aciditatea mediului de reacție

Tatonările efectuate în mediu acid au dus la concluzia că reacția de decolorare a reactivului de către ionul Au(III) decurge lent. Prin adăugare de bază (KOH) se constată că, odată cu neutralizarea acidității, viteza de reacție crește. Cele mai bune rezultate se obțin dacă se lucrează în medii slab acide, tamponate la valori ale *p*H situate între 1,5 și 5, așa cum rezultă din figura 2. Pentru experiențe, s-a

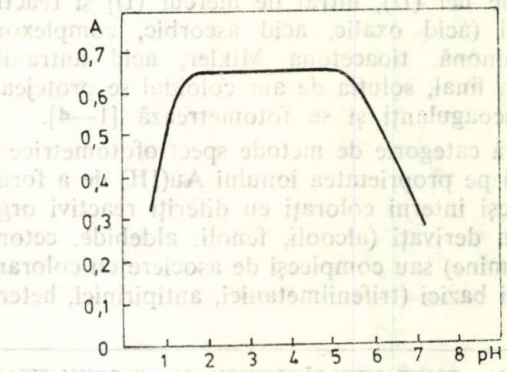


Fig. 2. Influența acidității asupra absorbanței.

utilizat o soluție tampon cu *p*H 4, formată din ftalat acid de potasiu, hidroxid de sodiu și apă.

Concentrația reactivului din soluție

Odată cu creșterea concentrației reactivului în soluție, de la 0,20 la 2,00 cm³ soluție 0,5% într-un volum total de reacție de 50 cm³, absorbanța crește și apoi rămîne constantă, așa cum se observă din figura 3.

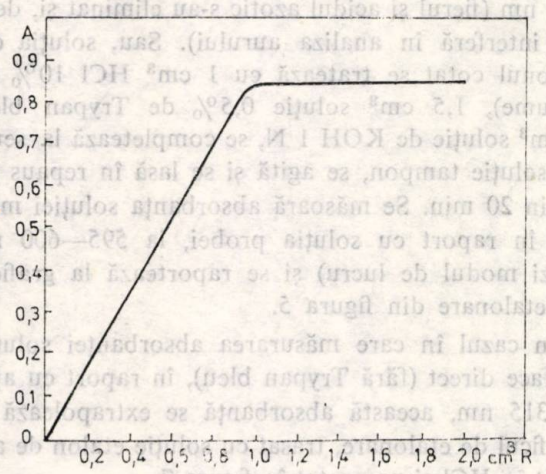


Fig. 3. Variația absorbanței cu concentrația reactivului.

Din graficul figurii 3 se constată că reacția decurge optim dacă se adaugă cel puțin 1,20 cm³ soluție de reactiv 0,5%, adică dacă concentrația reactivului în soluție este mai mare de $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ M. Pentru experiențe, s-a ales concentrația de 1,5 cm³ soluție 0,5% de reactiv, într-un volum total de reacție, de 50 cm³.

Viteza de reacție

Reacția de decolorare a reactivului de către ionul Au(III) se produce mai lent sau mai rapid, în funcție de cantitatea de aur din soluție, așa cum se observă din graficele din figura 4.

Se constată că reacția de decolorare începe, practic, instantaneu la concentrații mari de Au(III), ajunge la o anumită echilibrare, la aproximativ 20 min, și apoi se continuă foarte lent, într-un interval de zeci de ore. La cantități mici de aur în soluție, decolorarea începe să se producă după cîteva minute. S-ar putea efectua și determinări cinetice ale reacției, dacă ar exista posibilitatea de adăugare rapidă a reactivilor și de agitare, astfel ca măsurătorile de absorbanță să se facă începînd cu timpul zero și în condiții de termostatare.

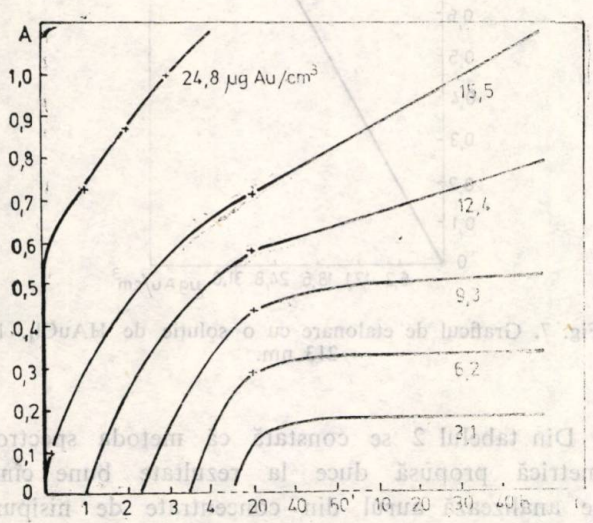


Fig. 4. Influența timpului asupra absorbanței.

Interferențe

Ținînd seama de faptul că reacția de decolorare se bazează pe acțiunea oxidativă a ionului Au(III), s-a luat în studiu și influența altor oxidanți, așa cum sînt cationul Fe(III), care se poate afla obișnuit alături de aur în nisipuri aluvionare și anionul NO_3^-, care intervine în procesul de dizolvare a aurului din probe cu apă regală. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

INFLUENȚA IONILOR Fe(III) ȘI NO_3^-

Nr. probei	Cantitatea adăugată, µg			Absorbanța
	Au(III)	Fe(III)	NO_3^-	595 nm
1	620	—	—	0,60
2	620	620	—	0,65
3	620	—	4 750	0,59

Din tabelul 1 se observă că ionii străini Fe(III) și NO_3^- nu interferează în reacția aurului (III) cu reactivul albastru Trypan.

Influența concentrației aurului asupra absorbanței

Experimentînd în condițiile modului de lucru arătat, măsurătorile de absorbanță s-au utilizat la trasarea graficului de etalonare, prezentat în figura 5.

Din figura 5, se constată că legea Beer-Lambert se verifică în intervalul de concentrații de 1,30 și 24,80 µg Au/cm³ soluție.

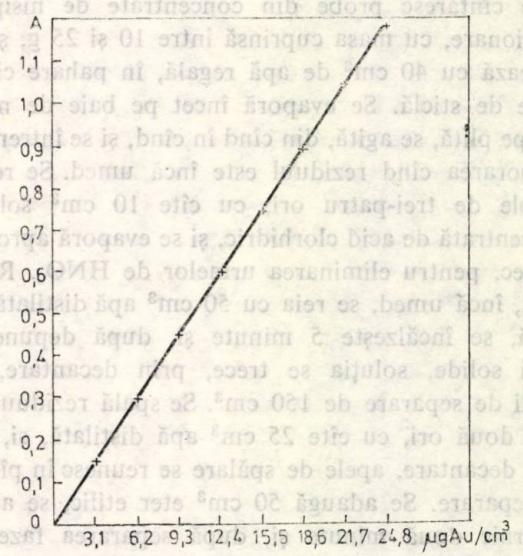


Fig. 5. Graficul de etalonare în reacția dintre Au(III) și Trypan blue.

Înregistrînd absorbanţa soluţiilor după 20 min de la preparare, se constată că, la concentraţii mici de aur, sînt prezente două maxime de absorbţie, iar la concentraţii mai mari (peste 12,40 μg Au/cm³), este prezent un singur maxim de absorbţie, după cum se constată din figura 6, aceasta întrucît, la concentraţii mici de aur, în urma procesului oxidativ, apar doi compuşi de oxidare. La concentraţii mai mari de aur (după cum s-a mai arătat) şi în condiţii de echilibrare a reacţiei (încălzirea soluţiilor sau citirea absorbanţei după cîteva ore de la efectuarea reacţiei) apare un singur maxim de absorbţie.

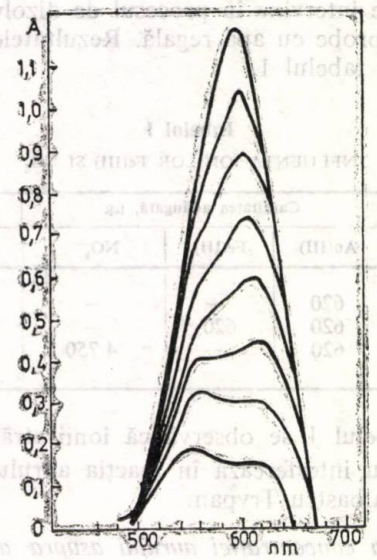


Fig. 6. Modificarea maximului de absorbţie, în funcţie de concentraţia aurului (III) din soluţie.

Determinarea aurului din concentrate de nisipuri aluvionare

Se cîntăresc probe din concentrate de nisipuri aluvionare, cu masa cuprinsă între 10 şi 25 g, şi se tratează cu 40 cm³ de apă regală, în pahare cilindrice de sticlă. Se evaporă încet pe baie de nisip sau pe plită, se agită, din cînd în cînd, şi se întrerupe evaporarea cînd reziduul este încă umed. Se reiau proble de trei-patru ori, cu cîte 10 cm³ soluţie concentrată de acid clorhidric, şi se evaporă aproape de sec, pentru eliminarea urmelor de HNO_3. Reziduul, încă umed, se reia cu 50 cm³ apă distilată, se agită, se încălzeşte 5 minute şi, după depunerea fazei solide, soluţia se trece, prin decantare, în pîlnii de separare de 150 cm³. Se spală reziduul de încă două ori, cu cîte 25 cm³ apă distilată, şi, tot prin decantare, apele de spălare se reunesc în pîlnia de separare. Se adaugă 50 cm³ eter etilic, se agită puternic două minute şi, după separarea fazelor, se elimină faza apoasă, iar faza eterică se tratează cu 10 cm³ HCl 1/6 (în volume). Se agită 30 s şi se lasă să se separe fazele. Faza eterică, care conţine $HAuCl_4$, se trece într-un pahar de 100 cm³ în care în prealabil, s-au adăugat 10 cm³ HCl 1% (în volume). Se evaporă eterul şi soluţia apoasă, se transferă în balon cotat de 50 cm³, spălînd pereţii paharului cu volume mici (2—3 cm³) de apă distilată şi reunind aceste soluţii de spălare, în balonul cotat. Soluţia din balonul cotat se poate completa la semn, cu apă distilată, şi se poate fotometra direct, la 315 nm (fierul şi acidul azotic s-au eliminat şi, deci, nu interferă în analiza aurului). Sau, soluţia din balonul cotat se tratează cu 1 cm³ HCl 10% (în volume), 1,5 cm³ soluţie 0,5% de Trypan bleu, 4 cm³ soluţie de KOH 1 N, se completează la semn cu soluţie tampon, se agită şi se lasă în repaus cel puţin 20 min. Se măsoară absorbanţa soluţiei martor în raport cu soluţia probei, la 595—600 nm (vezi modul de lucru) şi se raportează la graficul de etalonare din figura 5.

În cazul în care măsurarea absorbanţei soluţiei se face direct (fără Trypan bleu), în raport cu apa, la 315 nm, această absorbanţă se extrapolează la graficul de etalonare, trasat cu soluţie etalon de aur (III) în HCl şi prezentat în figura 7.

Se observă că, pentru o soluţie de acid tetracloro auric, măsurată la 313 nm, legea Beer-Lambert se verifică în domeniul de concentraţii 1,5—31 μgAu/cm³.

Metoda de analiză propusă s-a verificat pe trei probe din concentrate de nisipuri aluvionare (1, 2 şi 3), fiecare probă fiind analizată de două ori (A şi B) şi rezultatele obţinute se prezintă în tabelul 2.

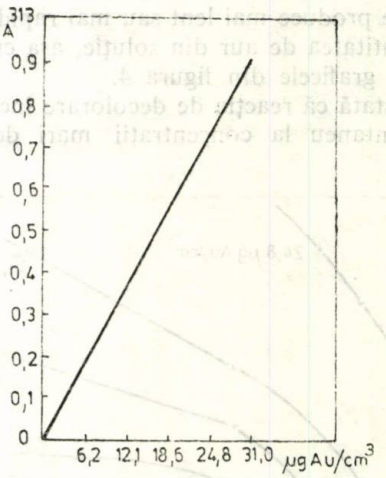


Fig. 7. Graficul de etalonare cu o soluţie de $HAuCl_4$, la 213 nm.

Din tabelul 2 se constată că metoda spectrometrică propusă duce la rezultate bune cînd se analizează aurul din concentrate de nisipuri aluvionare.

Tabelul 2

ANALIZA AURULUI DIN NISIPURI ALUVIONARE

Nr. probei	Masa probei, g	Conținutul de aur						valoare medie, gAu/t
		analizat cu Trypan bleu			analizat ca $HAuCl_4$			
		A*	μgAu	gAu/t	A*	μgAu	gAu/t	
1 A	20	0,16	165	8,25	0,09	155	7,74	8,60
1 B	20	0,19	196	9,80	0,10	172	8,60	
2 A	20	0,18	185	9,02	0,11	189	9,45	9,20
2 B	20	0,19	196	9,80	0,10	172	8,60	
3 A	20	0,22	227	11,35	0,11	189	9,45	10,85
3 B	20	0,20	206	10,30	0,13	246	12,30	

A* – absorbanță

Bibliografie

1. SAVADA, T. și KATO, S., Ref. Jurn. Chim., 9, 1967, p. 159.
2. PANTANI, F. și PICCARDI, L., Anal. Chim. Acta., 22, 1960, p. 231.
3. SANDELL, E. B., „Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2 Aufl. Intersci. Publ. New York, 1950.
4. BUSEV. A. I. și IVANOV, V. M., „Analiticeskaia Himia Zolota", Izv. Nauka Moscova, 1973.
5. CONSTANTINESCU, C. G. și CĂTUNEANU, R., Rev. Chim. (București), 27, nr. 4, 1976, p. 333.
6. BĂLOIU, L. M., și CĂLIN C. G., Rev. Chim. (București), 31, nr. 3, 1980, p. 289.
7. VYTAS, K., Sb. Ved. Pr. Vys. Sk. Chemicotechnol. Pardubice, 31, 1974, p. 71.
8. SANCEZ, P., An. Quim. Ser. B, 77, nr. 1, 1981, p. 68.
9. ILICA, D. D., Chim. Anal. (București), 1, nr. 4, 1971, p. 218.

Intrat în redacție: 11.X.1988

recenzii

D. L. MASSART, B. G. M. VANDEGINSTE, S. N. DEMING, Y. MICHOTTE, L. KAUFMAN. Chemometrics: a textbook. **Chemometrie: un manual.** Data Handling in Science and Technology, 2, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988, 488 pag.

Termenul de chemometrie a fost introdus în știință de către autorii acestei lucrări pentru a marca o disciplină chimică care aplică metode matematice, statistice și alte metode utilizînd logică formală, pentru: 1) elaborarea sau selectarea procedeelor optime de măsurare și experimentare și 2) obținerea de informații chimice de maximă certitudine prin analiza datelor de măsurători. În urma cercetărilor teoretice intense efectuate în ultimii ani (în parte de autori), chemometria a devenit o disciplină independentă, cu aplicații foarte extinse. Această carte face o introducere în știința chemometriei, considerată de autori drept o disciplină a chimiei analitice, mai mult – poate cu puțină exagerare – esența chimiei analitice. Lucrarea este împărțită în 27 de capitole, în ordinea treptelor logice ale cunoașterii și a dificultăților matematice crescînde. Primele capitole tratează caracteristicile de performanță ale metodelor de analiză; autorii definesc o serie de criterii, cum ar fi: precizia, exactitatea, categoriile de erori, limita de detecție și de determinare, selectivitate, specificitate, interferențe etc. În acest scop se utilizează unități de măsură informaționale, și din acest motiv un capitol este consacrat teoriei informaționale. Capitolele 1–11 tratează unele noțiuni de bază ale statisticii matematice (testarea ipotezelor, analiza variațională, regresia liniară, fiabilitatea, drift, etc.), care apoi formează punctul de plecare pentru discutarea unor aplicații mai sofisticate în capitolele 12–27. Capitolele 12–15 sînt dedicate unor metode matematice legate de regresie, corelare, autocorelare și transformări. Capitole separate tratează problema obținerii de date (Semnale și date, cap. 12), prelucrarea datelor (cap. 15), respectiv îmbunătățirea semnalului prin reducerea nivelului de zgomot (filtrarea, netezirea), prin convoluție și pseudodeconvoluție, prin modelare.

Etapa care succedă obținerea de date este transformarea în informație chimică. Calibrarea liniară ca un singur component (regresie) este discutată în capitolul 5, iar generalizarea prin polinoame și problemele cu mai mulți componenți sînt discutate în capitolul 13. Folosind cunoștințele matematice expuse în capitolele 1–15, devine posibilă studiul metodelor experimentale de optimizare, ceea ce constituie subiectul capitolelor 16–19. Aici se discută metodologia suprafețelor de răspuns, utilizarea analizei variaționale și de regresie pentru optimizare. Se expun unele metode, ca, de exemplu, metoda Simplex, care se folosește, în special, în scopuri de optimizare. Capitolele 20–23 sînt consacrate analizei multivariaționale, mai ales unui aspect care s-a dezvoltat intens în ultimii ani, și anume analiza prin recunoașterea formei (modelului, pattern recognition). Ideea de bază este că, în cazul cînd o probă este caracterizată prin mai multe metode analitice diferite, rezultatele constituie o formă (pattern). Această formă (model) se utilizează pentru a da răspuns la trei întrebări: 1) cum să se reprezinte date multidimensionale în spații cu dimensiuni mai reduse, de preferat bidimensionale, fără o pierdere semnificativă a informației (cap. 21); 2) cum să se identifice probe cu forme (pattern) similare (cap. 22), și 3) cum să se clasifice un obiect într-o clasă, din două sau mai multe clase cunoscute pe baza formei lor (cap. 23). Capitolele 24–27 se ocupă cu metodele de decizie. În capitolul 25 se discută unele metode de cercetare operațională, iar în capitolul 26 este tratată problema luării de decizii pe baza rezultatelor analitice în prezența unui element de nesiguranță. În capitolul 27 se utilizează elemente de teroia controlului în vederea deducerii de modele pentru selectarea modului de prelevare a probei și a metodei analitice pentru controlul unui proces.

Cartea se adresează tuturor celor care fac determinări analitice cu scopul de a obține o estimare validată a valorii adevărate. Este remarcabilă atît prin conținutul ei cuprinzător și de înalt nivel științific, cît și prin calitățile sale didactice.

L. KÉKEDY

IONEL CIUCANU
DRAGA TODOROV

Analiza lipidelor din rădăcina plantei *Helleborus purpurascens*

C.Z.: 543.062:547.915.5

Analiza lipidelor din rădăcinile plantei Helleborus purpurascens *s-a efectuat cu două tehnici cromatografice. Prin cromatografie pe strat subţire s-a realizat separarea şi identificarea principalelor clase de compuşi lipidici (acizi graşi liberi, gliceride, steroli liberi, esteri sterolici, esteri metilici ai acizilor graşi, fosfolipide şi hidrocarburi superioare) prin comparare cu substanţe etalon şi reacţii specifice de culoare. Cromatografia de gaz a permis separarea şi identificarea gliceridelor şi esterilor (sterolici şi metilici) după numărul atomilor de carbon din moleculă, precum şi determinarea compoziţiei acizilor graşi (liberi + + esterificaţi) şi a acizilor graşi liberi, în funcţie de perioada de recoltare a rădăcinilor plantei.*

The analysis of the lipides in the radix of Helleborus purpurascens has been done by two chromatographic methods. By thin layer chromatography, the separation and the identification of the main classes of lipide compounds (free fatty acids, glycerides, free sterol, esters, phospholipides and higher hydrocarbons) have been done by comparison with standard substances and specific colour reactions. The gas chromatography allowed the separation and the identification of the glycerides and sterol and methyl esters according to the number of carbon atoms in the molecule, and the determination of the composition of the fatty acids (free and esterified) and of free fatty acids, depending on the harvesting time of the radix.

Анализ липидов из корней растения Helleborus purpurascens был проведен при помощи двух хроматографических техник. При помощи тонкослойной хроматографии было осуществлено разделение и идентификация основных классов липидных веществ (свободных жирных кислот, глицеридов, свободных стеринов, стериновых эфиров, метиловых эфиров жирных кислот, фосфолипидов и высших углеводородов) путем сравнения с эталонными образцами и при помощи специфических цветных реакций. Газовая хроматография дала возможность разделить и идентифицировать глицериды и эфиры (стериновые и метиловые) по числу атомов углерода в молекуле, и определить состав жирных кислот (свободных и этирифицированных) и свободных жирных кислот, в зависимости от периода сбора корней растения.

Lipidele sînt amestecuri complexe de acizi graşi şi derivaţi funcţionali ai lor, predominant esteri, larg răspîndite în organismele animale şi vegetale.

Valorificarea terapeutică a conţinutului de lipide din plante reprezintă o tendinţă modernă, susţinută de numeroase argumente privind rolul biologic extrem de important al acestor substanţe [1].

Caracterizarea riguroasă a lipidelor naturale se poate realiza doar prin combinarea mai multor tehnici de analiză din cauza complexităţii acestor amestecuri.

În această lucrare, s-a studiat compoziţia lipidelor din extractele lipidice de *Helleborus purpurascens* prin cromatografie pe strat subţire şi cromatografie de gaz.

Ing. IONEL CIUCANU şi ing. DRAGA TODOROV, Centrul de Chimie — Timişoara.

Partea experimentală

Reactivi

Toţi solvenţii pentru cromatografie pe strat subţire au fost de puritate analitică şi s-au obţinut de la Fluka (Elveţia). Etaloanele de acizi graşi, esterii metilici ai acizilor graşi, sterolii, esterii sterolici, mono-, di- şi trigliceridele şi fosfolipidele au fost obţinute de la Supelco (S.U.A.). Răşina schimbătoare de ioni Dowex 1×2(200—400 mesh), dimetilsulfoxidul (DMSO), dimetiformamida (DMFA), dimetilacetamida (DMAA), piridina (Py) şi iodura de metil au fost obţinute de la Merck (R.F.G.).

Extracţia lipidelor

Lipidele din rădăcina măcinată de *Helleborus purpurascens* (50 g) s-au extras cu hexan într-un extractor Soxhlet, timp de 2 ore. După extracţie,

solventul se elimină prin evaporare în vid, cu un evaporator rotativ, la 40°C. Lipidele se păstrează în fiole închise la rece (—20°C) sub atmosferă de azot.

Cromatografia pe strat subțire

S-au folosit plăci analitice GF_{254} (Merck, R. F. Germania) cu dimensiunile de 10×20 cm și cu grosimea stratului de silicagel de 0,25 mm. Proba de lipide, dizolvată în hexan (10 μg/μl), și substanțele etalon (1 μg/μl) s-au aplicat cu o microseringă de 10 μl pe placa de silicagel la 1,5 cm de la marginea plăcii.

Developarea cromatografică s-a realizat ascendent, unidimensional, într-o treaptă [1] cu hexan, eter etilic, acid acetic (35:15:1, v/v) și în trei trepte [2]: cu cloroform, metanol, apă (65:25:4, v/v) în treapta întîia, cu cloroform, hexan (3:1, v/v) în treapta a doua și cu tetraclorură de carbon în treapta a treia. Camera de developare, tapetată cu hîrtie de filtru, s-a saturat timp de 30 min cu eluent. Developarea s-a făcut pînă la înălțimea de 15 cm față de punctul de aplicare. După developare, plăcile s-au uscat la temperatura camerei, timp de 10—15 min, iar spoturile separate s-au identificat prin comparare cu R_f substanțelor etalon și prin reacții specifice de culoare.

Cromatografia de gaz

S-a folosit un cromatograf de gaze tip GCHF 18.3 (Chromatron, R.D.G.) modificat pentru introducerea probei direct în coloană și echipat cu un detector cu ionizare în flacără. Separarea esterilor metilici ai acizilor grași s-a realizat pe o coloană de sticlă (1,5 m × 3 mm) umplută cu Gas Chrom Q (80—100 mesh) pe care s-a depus 10% Silar 10 C. Separarea lipidelor neutre, în clase, s-a realizat pe o coloană de sticlă (0,7 m × 3 mm) umplută cu Chromosorb W/HP (80—100 mesh) pe care s-a depus 1% OV-101. Aria picurilor s-a integrat cu un Minigrator (Spectra PHysics, S.U.A.).

Acizii grași s-au analizat prin cromatografie de gaz, după ce au fost transformați în esteri metilici. Derivatizările s-au efectuat în microfiole cu agitare magnetică și cu termostatare (Pierce, S.U.A.).

Pentru transformarea acizilor grași liberi în esteri metilici [3]. la o probă de lipide (2 mg) dizolvată în DMFA (0,8 ml), s-au adăugat 0,2 mg acid undecilenic (standard intern) și 100 mg rășină Dowex 1×2(OH^-) și s-au agitat la 35°C, timp de 2 min. Rășina s-a filtrat, s-a spălat cu hexan (2×5 ml) și s-a introdus în 0,5 ml Py. Esterificarea s-a realizat cu iodură de metil (0,2 ml), la 35°C, cu agitare timp de 1 min. Esterii metilici ai acizilor grași s-au separat prin extracție cu hexan. Piridina s-a îndepărtat prin spălare cu o soluție 1N de HCl (3×10 ml). Faza hexanică s-a uscat cu sulfat de sodiu anhidru și s-a analizat prin cromatografie de gaz.

Pentru transformarea tuturor acizilor grași (liberi + esterificați) în esteri metilici [4], la o probă de lipide (2 mg) dizolvată în DMAA (0,5 ml) s-au adăugat 0,3 mg acid undecilenic (standard intern) și 100 mg hidroxid de sodiu fin măcinat și s-au agitat la 75°C, timp de 15 min. Esterificarea s-a realizat cu iodură de metil (0,2 ml), la 35° C, timp de 5 min. Pentru extracția esterilor metilici, masa de reacție s-a amestecat cu hexan (1 ml) și 1N HCl (2 ml). Faza hexanică s-a spălat cu apă (3×10 ml), s-a uscat cu sulfat de sodiu anhidru și s-a analizat prin cromatografie de gaz.

Rezultate și discuții

Probele de lipide au fost obținute prin extracție din rădăcinile de *Helleborus purpurascens* recoltate din diferite zone ale țării și în diferite luni ale anului (tabelul 1). S-a observat o variație foarte importantă a conținutului de lipide în funcție de zonă și luna de recoltare.

Tabelul 1

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE LIPIDE DIN RĂDĂCINILE PLANTEI *HELLEBORUS PURPURASCENS* ÎN FUNCȚIE DE ZONA ȘI LOCUL DE RECOLTARE

Zona geografică	Luna anului	Conținutul de lipide, %	Deviația standard
Sîngeorgiu de Mureș	III	8,4	±1,2
Pădurea Mare (Corunca)	VII	4,8	±0,7
Platoul Cornești	III	4,3	±0,8
Sovata	VII	6,2	±0,9

Identificarea claselor de lipide ce intră în compoziția extractului lipidic s-a realizat prin cromatografie pe strat subțire, prin compararea valorilor R_f ale spoturilor separate din proba lipidică, cu acelea ale unor substanțe etalon (fig. 1) și prin reacții specifice de culoare pe placă (tabelul 2).

Spotul cu R_f = 0,38—0,4 din extractul lipidic (fig. 1 a) dă coloratie galbenă intensă cu verde de bromcrezol, specifică acizilor grași liberi saturați și nesaturați. Coloratia albastră, cu acid fosfomolibdenic, și albastru-violet, cu iod-amidon, indică prezența acizilor grași nesaturați.

Gliceridele au fost identificate numai din valorile R_f. Etaloanele de trigliceride au valori R_f care coincid cu spotul R_f = 0,6 din extractul lipidic. Eluarea unidimensională, într-o singură treaptă (fig. 1 a) nu separă 1,2- de 1,3-digliceride. Aceasta s-a putut realiza doar prin eluarea unidimensională în trei trepte (fig. 1 b).

Prezența sterolilor liberi din extractul lipidic este indicată de spotul cu R_f = 0,2, iar esterii sterolici, de spotul cu R_f = 0,75 (fig. 1 a). Atît sterolii liberi, cît și esterii lor, dau o culoare roșu-violet specifică, cu acid sulfuric concentrat, acid acetic glacial (1:1, v/v).

Esterii metilici ai acizilor grași au fost identificați prin compararea R_f cu etaloane și prin coloratia galbenă cu 2′, 7′-diclorfluoresceină, reactiv specific pentru acizi și esteri [1].

Componentele din extractul lipidic cu viteza cea mai mare de eluție (R_f = 0,85) corespund hidrocarburilor superioare.

Tabelul 2

REACŢII DE CULOARE FOLOSITE PENTRU IDENTIFICAREA LIPIDELOR PE PLACA CROMATOGRAFICĂ

Lipidele	Reactivi de identificare					
	acid fosfo-molibdenic	iod + amidon	2',7'-diclor-fluoresceină	acid sulfuric, acid acetic	molibdat de amoniu şi mercur	verde de bromcrezol
Hidrocarburi superioare (HS)	albastru	albastru	—	—	brun	—
Esteri sterolici (ES)	albastru	albastru	galben	roşu-violet	brun	—
Esteri metilici ai acizilor graşi (EM)	albastru	albastru	galben	brun (slab)	brun	—
Trigliceride (TG)	albastru	albastru	galben	brun (slab)	brun	—
Acizi graşi saturaţi (AGs)	—	—	galben	brun (slab)	brun	galben
Acizi graşi nesaturaţi (AGns)	albastru	albastru	galben	brun (slab)	brun	galben
Digliceride (DG)	albastru	albastru	—	brun (slab)	brun	galben
Steroli (ST)	albastru	albastru	galben	roşu-violet	brun	galben
Monogliceride (MG)	albastru	albastru	—	brun (slab)	brun	galben
Fosfolipide (PL)	galben	galben-portocaliu	—	brun	albastru	—

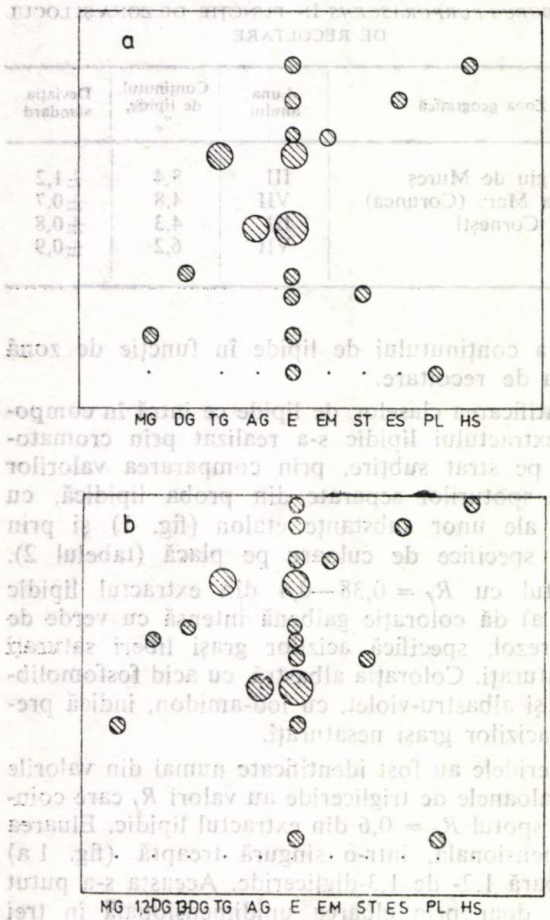


Fig. 1. Cromatogramele pe strat subţire ale lipidelor din rădăcina plantei *Helleborus purpurascens* şi ale substanţelor etalon:

a) Separare unidimensională într-o treaptă. Developant hexan–eter etilic-acid acetic (35:15:1, v/v). b) Separare unidimensională în trei trepte. Developant I: cloroform-metanol-apă (65:25:4, v/v); developant II: cloroform-hexan (3:1, v/v) şi developant III: tetraclorură de carbon. În ambele cazuri s-au utilizat plăci de silicagel GF_{254} (Merck). E – extract lipidic din rădăcina plantei *Helleborus purpurascens*. Substanţe etalon: MG – monogliceride, DG – digliceride, TG – trigliceride, AG – acizi graşi, EM – esteri metilici ai acizilor graşi, ST – steroli, ES – esteri ai acizilor graşi cu steroli, PL – fosfolipide, HS – hidrocarburi superioare.

În sistemul de eluţie într-o treaptă, spotul din start al extractului lipidic dă, cu reactivul molibdat de amoniu şi mercur, o coloraţie albastră, specifică fosfolipidelor. Sistemul de eluţie în trei trepte, cu care se pot separa fosfolipidele [2], a dat un singur spot cu $R_f = 0{,}05$, care corespunde lecitinelor.

O determinare mai amănunţită a componentelor din fiecare clasă de lipide s-a realizat prin cromatografie de gaz. În acest scop, proba lipidică dizolvată în hexan s-a trecut peste o coloană cu răşină Dowex 1×2 (OH^-) pentru reţinerea acizilor graşi liberi prezenţi în cantitate mare. Proba lipidică fără acizi graşi liberi s-a analizat prin cromatografie de gaz, pe o coloană scurtă de sticlă (0,7 m × 3 mm) cu 1% OV-101 depus pe Chromosorb W/HP, care este adecvată separării substanţelor cu masă moleculară mare (fig. 2). Astfel, s-a obţinut separarea esterilor sterolici şi a mono-, di- şi trigliceridelor, după numărul de atomi de carbon din moleculă. Ca steroli liberi, s-au identificat sitosterolul şi campesterolul. Alături de esterii metilici ai acizilor graşi şi de hidrocarburi, s-au identificat şi aldehide, rezultate probabil prin oxidarea acizilor graşi.

Identificarea acizilor graşi şi determinarea conţinutului de acizi graşi (liberi + esterificaţi), precum şi de acizi graşi liberi s-a realizat tot prin cromatografie de gaz (tabelul 3). Din datele tabelului 3 se

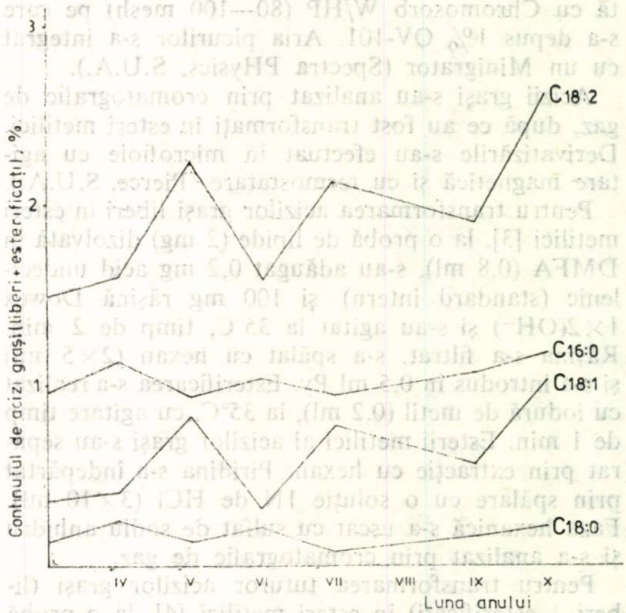


Fig. 2. Variaţia conţinutului de acizi graşi (liberi + esterificaţi) în rădăcina plantei *Helleborus purpurascens* în funcţie de perioada de recoltare:

C16:0 = acid palmitic, C18:0 = acid stearic, C18:1 = acid oleic, C18:2 = acid linoleic.

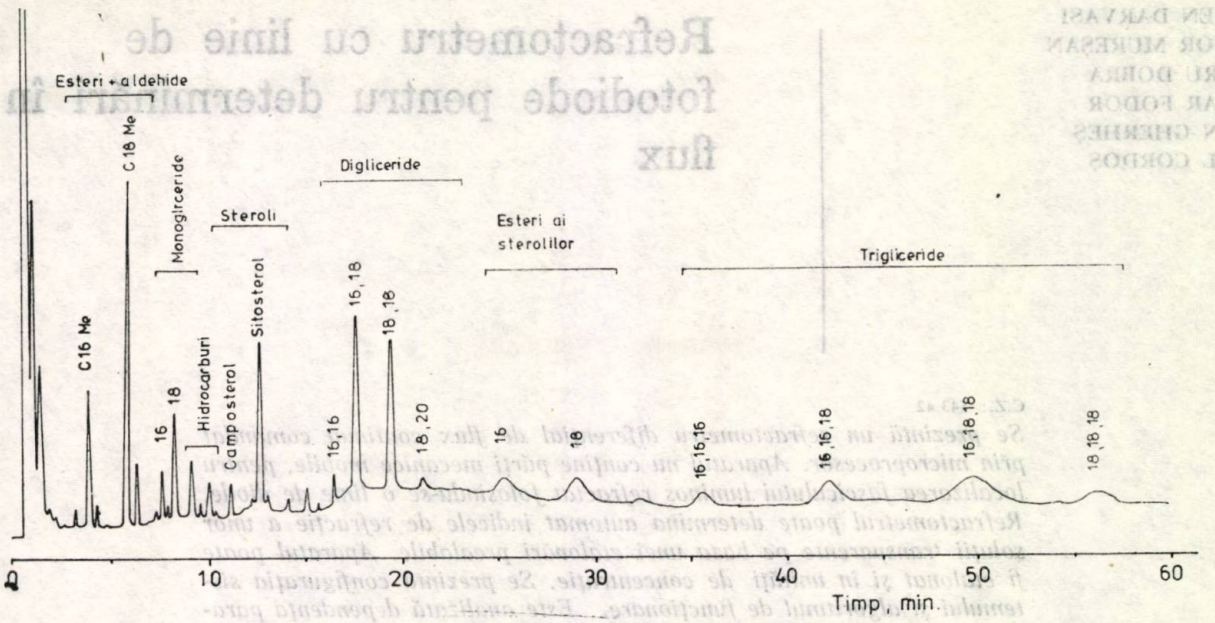


Fig. 3. Separarea lipidelor din rădăcina plantei *Helleborus purpurascens* prin cromatografie de gaz.

Coloană de sticlă (0,7 m × 3 mm) umplută cu 1% OV—101 depus pe Chromosorb W/HP(800—100 mesh), temperatura coloanei: 100°C — 330°C cu 4°C/min; gaz purtător: heliu cu 30 ml/min. Cifrele de deasupra picurilor indică numărul atomilor de carbon din acizii graşi ai moleculelor respective.

Tabelul 3

COMPOZIŢIA ÎN ACIZI GRAŞI (LIBERI + ESTERIFICAŢI) ŞI ÎN ACIZI GRAŞI LIBERI A RĂDĂCINII PLANTEI *HELLEBORUS PURPURASCENS* RECOLTATE ÎN LUNA AUGUST.

Acidul gras	Retenţia relativă	Conţinutul de acizi graşi liberi, %	Conţinutul de acizi graşi (liberi + esterificaţi), %
Acid undecilenic (C11:1)	1	0,2	0,3
Acid palmitic (C16:0)	3,14	0,83	0,93
Acid palmitoleic (C16:1)	3,75	0,03	0,05
Acid stearic (C18:0)	5,14	0,25	0,31
Acid oleic (C18:1)	5,71	0,65	0,72
Acid linoleic (C18:2)	6,57	2,02	2,18
Acid arahic (C20:0)	7,00	0,01	0,02
Acid linolenic (C18:3)	7,52	0,02	0,03

poate calcula că din totalul de acizi graşi, aproximativ 90% sînt în stare liberă. Procentul cel mai mare îl deţin acizii nesaturaţi şi anume acidul linoleic, de unde şi tendinţa foarte mare de oxidare a probei de lipide.

Studiind conţinutul de acizi graşi (liberi + esterificaţi) din rădăcina plantei *Helleborus purpurascens*, în diverse perioade ale anului, s-a constatat o variaţie în funcţie de natura acidului gras şi de perioada recoltării (fig. 3). Acizii graşi saturaţi au o variaţie mică de la o lună la alta şi foarte asemănătoare între ele. Acizii graşi nesaturaţi au o variaţie mult mai pronunţată, în funcţie de perioada recoltării. Se pare că, în etapa de înflorescenţă (luna a III-a şi a IV-a), există o migrare a acizilor saturaţi în părţile aeriene. În lunile de toamnă (luna a IX-a şi a X-a), cînd se termină perioada de vegetaţie, apare o migrare a acizilor graşi nesaturaţi în rădăcini.

Bibliografie

1. KATES, M., „Techniques of Lipidology, Isolation, Analysis and Identification of Lipids", North-Holland Publication Co., Amsterdam, 1972.
2. PERNES, J. F., NURIT, Y. şi DE HEAULME, M., J. Chromatogr. 181, 1980, p. 254.
3. CIUCANU, I., şi KEREK, F., J. Chromatogr., 257, 1983, p. 101.
4. CIUCANU, I. şi KEREK, F., J. Chromatogr., 284, 1984, p. 179.

Intrat în redacţie: 21.X.1988

EUGEN DARVASI
TUDOR MUREȘAN
PETRU DOBRA
ALPAR FODOR
IOAN GHERHEȘ
EMIL CORDOȘ

Refractometru cu linie de fotodiode pentru determinări în flux

C.Z.: 543.42

Se prezintă un refractometru diferențial de flux continuu comandat prin microprocesor. Aparatul nu conține părți mecanice mobile, pentru localizarea fasciculului luminos refractat folosindu-se o linie de diode. Refractometrul poate determina automat indicele de refracție a unor soluții transparente pe baza unei etalonări prealabile. Aparatul poate fi etalonat și în unități de concentrație. Se prezintă configurația sistemului și algoritmul de funcționare. Este analizată dependența parametrilor principali de domeniul de măsură, precum și modalitățile de schimbare a domeniului de măsură.

A continuous flow differential refractometer monitored by a microprocessor is presented. The device does not consist of mobile mechanical parts, a diode line being used for the localization of the refracted light beam. The refractometer may automatically determine the refraction index of the transparent solution, starting from a previous calibration. The device may also be calibrated in concentration units. The dependence of the main parameters on the measuring range and the means of modifying the measuring range are analysed.

Описан дифференциальный рефрактометр непрерывного действия, управляемый микропроцессором. Аппарат не имеет движущихся механических деталей, а для локализации преломленного светового пучка используется линия диодов. Этот рефрактометр может автоматически определять коэффициенты преломления прозрачных растворов на основе предварительной калибровки. Аппарат можно калибровать и в единицах концентрации. Описана конфигурация системы и алгоритм функционирования. Рассматривается зависимость основных параметров от области измерения, а также способы изменения области измерения.

Indicele de refracție constituie una din constantele fizice clasice de interes pentru analiza chimică. Deși refracția nu este o proprietate specifică, sînt puține substanțe care au același indice de refracție, la o temperatură și o lungime de undă dată, ceea ce face ca măsurarea indicelui de refracție să stea la baza unor aplicații, ca, de exemplu: confirmarea identității substanțelor, analiza amestecurilor în laborator sau în flux tehnologic, caracterizarea proprietăților polimerilor etc. [1—5]. Metodele de măsurare folosite în refractometrie sînt goniometrice sau interferometrice [6—8]. majoritatea refractometrelor de proces fiind din prima categorie. Refractometrele automate, cu înregistrarea indicelui de refracție, au, ca principiu, urmărirea cu ajutorul unui servosistem a poziției unui spot luminos sau a limitei de separare între o zonă luminată și una întunecată [9—12]. Aceasta implică existența unor părți mobile, care deplasează, fie un sistem de fotodetecție, fie o componentă optică pentru readucerea spotului într-o poziție dată. Această parte mecanică constituie principala sursă de eroare de măsurare, în refractometrele auomate de proces.

În lucrare este prezentat un refractometru diferențial de mare reproductibilitate, care nu conține părți mobile, are domeniul de măsură variabil și poate fi utilizat în determinările refractometrice în flux continuu. Schema de principiu a refractometrului este redată în figura 1.

Refractometrul are o structură simplă, în privința dispunerii componentelor optice, care constă dintr-o sursă de radiație, un sistem de colimare cu o fantă și un filtru, o cuvă diferențială și un detector al poziției fasciculului luminos, format dintr-o linie de diode. Linia de diode este operată printr-un microprocesor, care sesizează dioda pe care cade fasciculul luminos, transformînd această informație în indice de refracție sau în orice altă mărime corelată cu acesta.

Fiz. EUGEN DARVASI, dr. ing. TUDOR MUREȘAN, chim. PETRU DOBRA și chim. ALPAR FODOR, Intreprinderea de Aparate și Utilaje pentru Cercetare, Cluj-Napoca.
Chim. IOAN GHERHEȘ, Oficiul de Gospodărire a Apelor — Baia Mare.
Conf. dr. chim. EMIL CORDOȘ, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

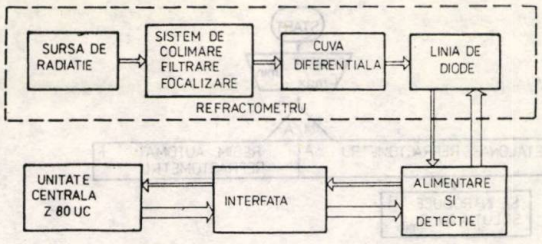


Fig. 1. Schema de principiu a refractometrului diferențial cu linie de diode operat prin microprocesor.

Principiul de funcționare a refractometrului este redat în figura 2.

Fasciculul monocromatic trece prin cuva de formă rectangulară cu pereți transparenți, avînd două compartimente, separate de o placă de sticlă, așezată în diagonală. În unul din compartimente, se află soluția de referință, cu indicele de refracție n_1 iar în celălalt, soluția de măsurat, cu indicele de refracție n_2. Fasciculul deviat de acest sistem ajunge la linia de diode luminînd una sau mai multe diode ale acesteia. Deviația fasciculului, X, poate fi exprimată în funcție de indicele de refracție al soluției de analizat și de parametrii sistemului, conform relațiilor:

$$X = \frac{A \cdot D}{\sqrt{1 - A^2}} + \frac{n_0 \cdot d \cdot A \cdot \operatorname{tg} \alpha}{n_2 \cdot B} \qquad (1)$$

în care:

$$A = \frac{n_2}{n_0} \sin \alpha \left[\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 \alpha} - \frac{n_1}{n_2} \cos \alpha \right] \qquad (2)$$

$$B = \cos \alpha \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 \alpha} + \frac{n_1}{n_2} \sin^2 \alpha \qquad (3)$$

unde:

n_1 este indicele de refracție al soluției de referință;
n_2 — indicele de refracție al soluției de analizat;
n_0 — indicele de refracție al aerului;
D — distanța cuvă — senzor;
α — unghiul cuvei;
d — semilățimea cuvei.

Diferența Δn dintre indicele de refracție al soluției analizate și cel al soluției de referință poate fi exprimată prin relația:

$$\Delta n = \frac{\sin \varphi \cdot \cos \dfrac{\alpha + r_1}{2}}{\cos \alpha \cdot \cos \dfrac{\alpha - r_1}{2}} \qquad (4)$$

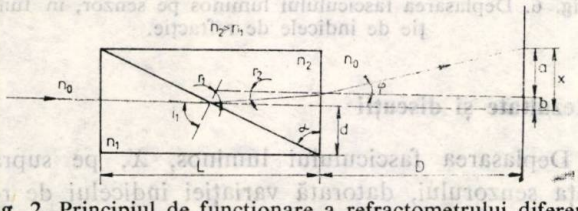


Fig. 2. Principiul de funcționare a refractometrului diferențial.

unde:

$\Delta n = n_2 - n_1$;
φ — unghiul de deviație al fasciculului;
r_1 — unghiul de refracție.

În cazul în care diferența între n_1 și n_2 nu este prea mare ($\Delta n \leqslant 10^{-2}$) se pot face următoarele aproximații: $\alpha = r_1$ și $\sin \varphi = \operatorname{tg} \varphi$. Relația (4) se reduce la forma:

$$\Delta n = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \alpha} \qquad (5)$$

În acest caz, deviația fasciculului, X, se poate exprima sub o formă simplă:

$$X = \Delta n \cdot D \cdot \operatorname{tg} \alpha \qquad (6)$$

Deoarece, pentru un sistem optic dat, $D \cdot \operatorname{tg} \alpha$ este constant, deviația fasciculului variază liniar cu indicele de refracție al soluției analizate.

Condiția care se impune, atît soluțiilor analizate, cît și celor de referință, este transparența și lipsa impurităților optice. Indicele de refracție al soluției analizate, n_2, trebuie să fie mai mare decît indicele de refracție al soluției de referință, n_1. Măsurările se fac la temperatură constantă.

Partea experimentală

Schema optică a refractometrului (fig. 3) conține sursa de lumină, care constă dintr-un bec incandescent (S) de 12 V/21 W, cu filament liniar, un sistem de lentile condensoare (C), o fantă liniară (F), un filtru de absorbție (f) cu $\lambda = 650$ nm și banda 50 nm și un obiectiv (O) anastigmat dublu TEMAR 1:4,5/50. Această parte a sistemului optic formează un fascicul monocromatic și îngust, care, trecînd prin prisma diferențială, se focalizează sub forma unui spot cu lățimea de 20 μm pe suprafața senzorului. Prisma diferențială (P) formată dintr-o cuvă rectangulară cu un perete separator, așezat pe diagonală, are dimensiunile: lungime 86 mm, lățime 28 mm, înălțime 60 mm. Peretele separator formează cu normala pe axa optică, unghiul cuvei, $\alpha = 72°$. Cele două compartimente sînt prevăzute cu ștuțuri pentru umplerea cu soluția de referință și pentru introducerea și evacuarea soluției de anali-

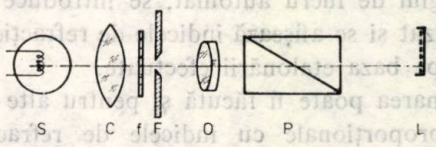


Fig. 3. Schema optică a refractometrului diferențial: S — sursă optică; C — colimator; f — filtru; F — fantă; O — obiectiv; P — cuvă diferențială; L — linie de diode.

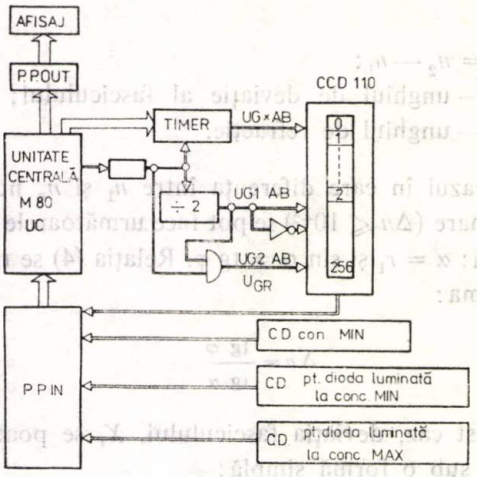


Fig. 4. Schema bloc a circuitului de comandă a refractometrului.

zat. Senzorul optic (L) este o linie de diode, care conține 256 fotodiode, dispuse pe o lungime de 3,6 mm (circuit integrat CCD L 11OC). Distanța cuvă — senzor poate fi modificată în limite largi.

Schema de comandă a refractometrului este prezentată în figura 4. Placa de unitate centrală de tip M80 UC (Microelectronica) asigură secvența de semnale necesare funcționării circuitului CCD L 11OC. Fotoelementele circuitului se încarcă în funcție de intensitatea luminoasă. Timpul de încărcare a fotoelementelor — semnalul U_{GXAB} — care stabilește timpul de integrare este comandat cu ajutorul timerului programabil realizat cu circuitul I 8253. Celelalte semnale (U_{G1AB}, U_{G2AB}, U_{GR}) se obțin dintr-o frecvență de bază prin divizare. Interfața cu comutatoarele decadice necesare etalonării este realizată cu circuitul programabil I 8255. Pentru afișaj, s-a folosit un port de ieșire de 4 biți din circuitul Z80 PIO și un circuit de multiplexare SN 74153. Afișarea se face cu ajutorul unor celule de 7 segmente. Algoritmul de funcționare se poate urmări în figura 5.

Sistemul de calcul asigură funcționarea refractometrului, atît în regim manual, cît și în regim automat.

Funcționarea în regim manual este necesară la etalonarea sau reetalonarea refractometrului. Etalonarea constă din măsurarea unor soluții al căror indice de refracție se situează la capetele domeniului de măsură. Calculatorul stabilește, astfel, corespondența între poziția spotului luminos, respectiv, numărul de ordine al diodei iluminate, și indicele de refracție al soluției. În cazul în care sînt iluminate mai multe diode, se determină poziția mijlocului spotului luminos.

În regim de lucru automat, se introduce soluția de analizat și se afișează indicele de refracție determinat, pe baza etalonării efectuate.

Etalonarea poate fi făcută și pentru alte mărimi fizice, proporționale cu indicele de refracție, de exemplu, concentrația. În acest caz, după măsurare se afișează concentrația soluției analizate.

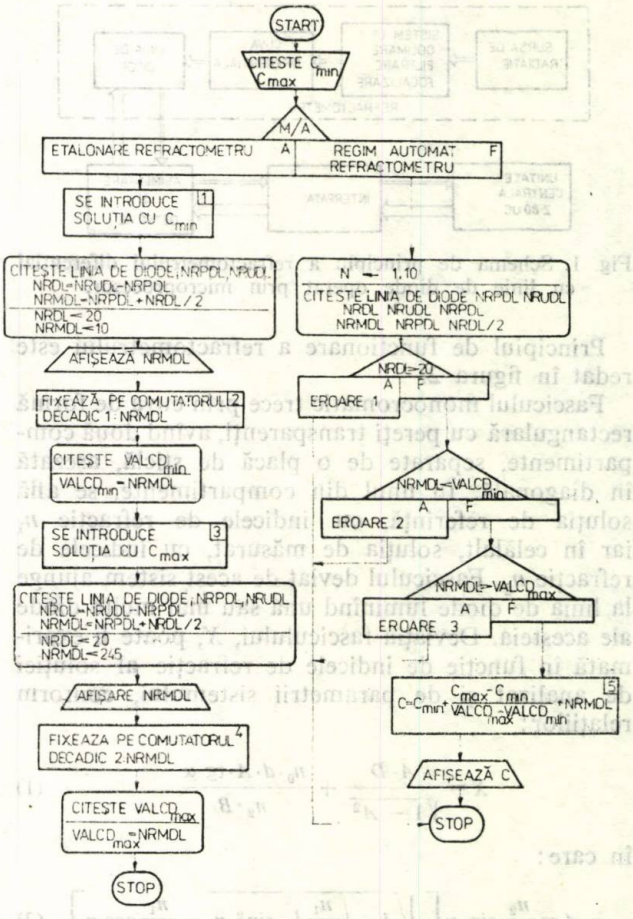


Fig. 5. Algoritmul de funcționare a refractometrului diferențial:

C — concentrația soluției ce se determină cu refractometrul C_{min}, C_{max} — concentrația minimă, respectiv maximă a soluției ce se poate determina cu refractometrul; NRDL — numărul diodelor luminate; NRPDL, NRUDL — numărul primei, respectiv ultimei diode luminate din linia de diode; NRMDL — numărul diodei luminate din linia de diode aflată în mijlocul spotului luminos; $VALCD_{min}$, $VALCD_{max}$ — valoarea comutatorului decadic 1, respectiv, 2, corespunzătoare concentrației minime, respectiv, maxime.

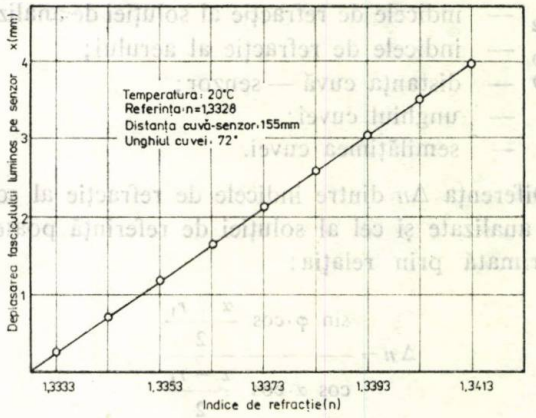


Fig. 6. Deplasarea fasciculului luminos pe senzor, în funcție de indicele de refracție.

Rezultate și discuții

Deplasarea fasciculului luminos, X, pe suprafața senzorului, datorată variației indicelui de refracție, Δn, este prezentată în figura 6.

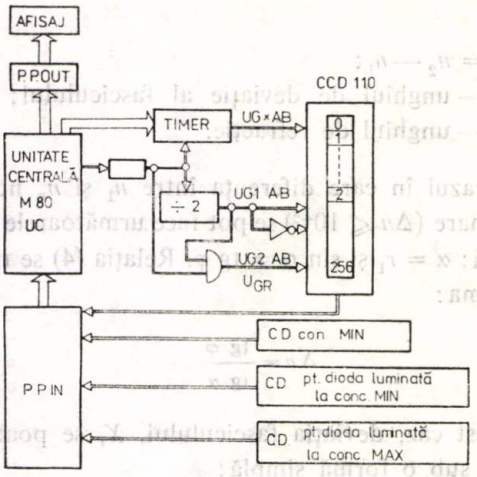


Fig. 4. Schema bloc a circuitului de comandă a refractometrului.

zat. Senzorul optic (L) este o linie de diode, care conține 256 fotodiode, dispuse pe o lungime de 3,6 mm (circuit integrat CCD L 11OC). Distanța cuvă — senzor poate fi modificată în limite largi.

Schema de comandă a refractometrului este prezentată în figura 4. Placa de unitate centrală de tip M80 UC (Microelectronica) asigură secvența de semnale necesare funcționării circuitului CCD L 11OC. Fotoelementele circuitului se încarcă în funcție de intensitatea luminoasă. Timpul de încărcare a fotoelementelor — semnalul U_{GXAB} — care stabilește timpul de integrare este comandat cu ajutorul timerului programabil realizat cu circuitul I 8253. Celelalte semnale (U_{G1AB}, U_{G2AB}, U_{GR}) se obțin dintr-o frecvență de bază prin divizare. Interfața cu comutatoarele decadice necesare etalonării este realizată cu circuitul programabil I 8255. Pentru afișaj, s-a folosit un port de ieșire de 4 biți din circuitul Z80 PIO și un circuit de multiplexare SN 74153. Afișarea se face cu ajutorul unor celule de 7 segmente. Algoritmul de funcționare se poate urmări în figura 5.

Sistemul de calcul asigură funcționarea refractometrului, atît în regim manual, cît și în regim automat.

Funcționarea în regim manual este necesară la etalonarea sau reetalonarea refractometrului. Etalonarea constă din măsurarea unor soluții al căror indice de refracție se situează la capetele domeniului de măsură. Calculatorul stabilește, astfel, corespondența între poziția spotului luminos, respectiv, numărul de ordine al diodei iluminate, și indicele de refracție al soluției. În cazul în care sînt iluminate mai multe diode, se determină poziția mijlocului spotului luminos.

În regim de lucru automat, se introduce soluția de analizat și se afișează indicele de refracție determinat, pe baza etalonării efectuate.

Etalonarea poate fi făcută și pentru alte mărimi fizice, proporționale cu indicele de refracție, de exemplu, concentrația. În acest caz, după măsurare se afișează concentrația soluției analizate.

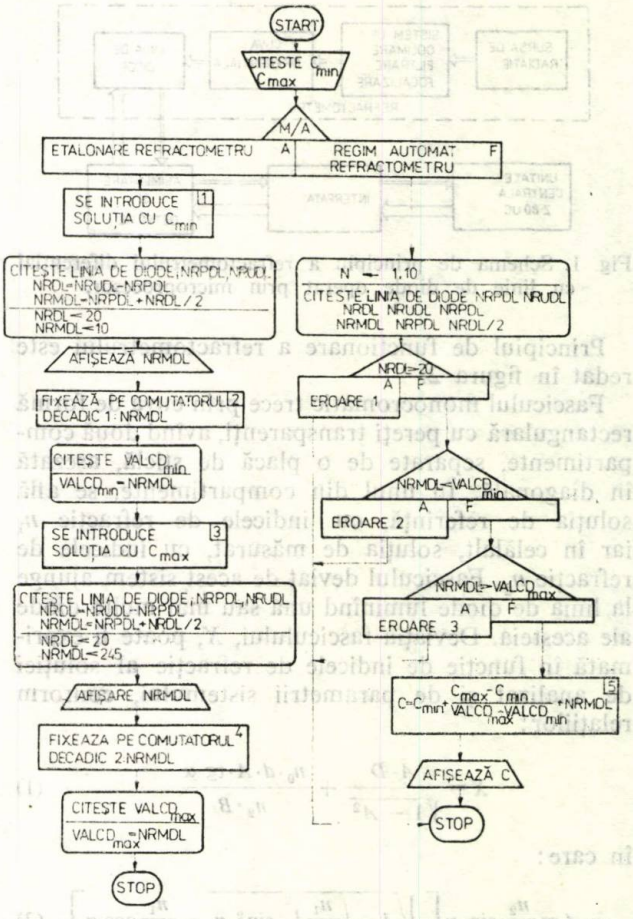


Fig. 5. Algoritmul de funcționare a refractometrului diferențial:

C — concentrația soluției ce se determină cu refractometrul C_{min}, C_{max} — concentrația minimă, respectiv maximă a soluției ce se poate determina cu refractometrul; NRDL — numărul diodelor luminate; NRPDL, NRUDL — numărul primei, respectiv ultimei diode luminate din linia de diode; NRMDL — numărul diodei luminate din linia de diode aflată în mijlocul spotului luminos; $VALCD_{min}$, $VALCD_{max}$ — valoarea comutatorului decadic 1, respectiv, 2, corespunzătoare concentrației minime, respectiv, maxime.

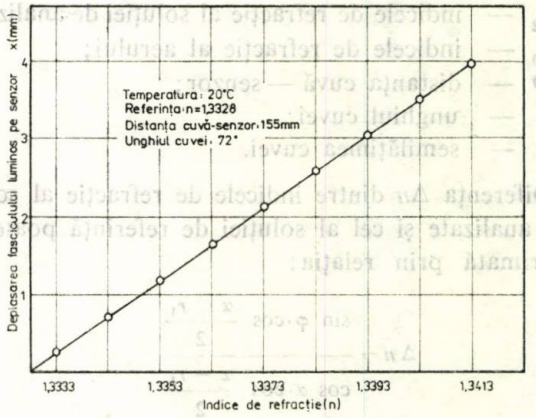


Fig. 6. Deplasarea fasciculului luminos pe senzor, în funcție de indicele de refracție.

Rezultate și discuții

Deplasarea fasciculului luminos, X, pe suprafața senzorului, datorată variației indicelui de refracție, Δn, este prezentată în figura 6.

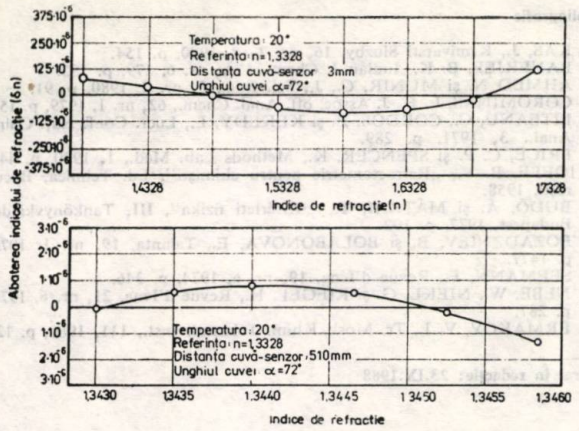


Fig. 7. Eroarea cauzată de abaterea de la liniaritate pentru diferite domenii de măsură.

Se poate observa că funcţia este liniară pe întregul domeniu de măsură. Reprezentînd grafic eroarea datorată abaterii de la liniaritate a indicelui de refracţie pe domeniul de măsură $\Delta n_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ şi $\Delta n_2 = 0{,}4$ (fig. 7), se poate determina eroarea maximă pe aceste domenii: $\delta n_1 = 5{,}2 \cdot 10^{-6}$ şi $\delta n_2 = 1{,}9\ 10^{-3}$.

Se constată că, prin mărimea domeniului de măsură, apare o creştere a erorii, datorată abaterii de la liniaritate. Variaţia sensibilităţii la măsurare a refractometrului, S, în funcţie de domeniul de măsură, Δn, este prezentată în figura 8. Cu cît domeniul de măsură este mai restrîns, cu atît precizia determinării creşte. Comparînd sensibilitatea la măsurare cu eroarea datorată abaterii de la liniaritate, se poate observa că această eroare nu afectează performanţele aparatului. De exemplu, pentru domeniul de măsură $\Delta n_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, sensibilitatea la măsurare este $S = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$, în timp ce eroarea datorată abaterii de la liniaritate este $\delta n_1 = 5{,}2 \cdot 10^{-6}$. Pentru domenii mai mari, de exemplu: $\Delta n_2 = 0{,}4$, sensibilitatea la măsurare şi eroarea datorată abaterii de la liniaritate au acelaşi ordin de mărime: $S = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ şi $\delta n_2 = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$.

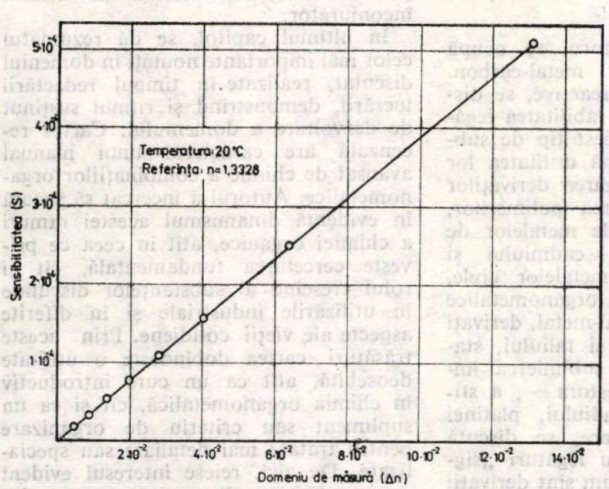


Fig. 8. Variaţia sensibilităţii, în funcţie de domeniul de măsură.

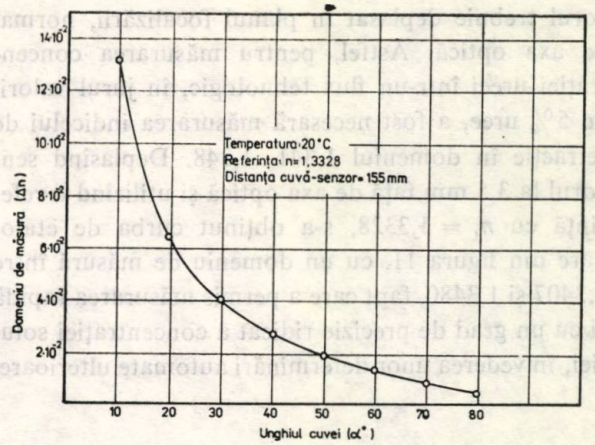


Fig. 9. Dependenţa domeniului de măsură de unghiul cuvei.

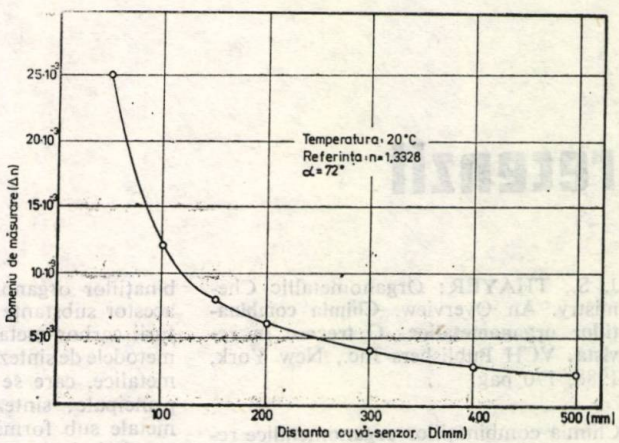


Fig. 10. Variaţia domeniului de măsură cu distanţa cuvă — senzor.

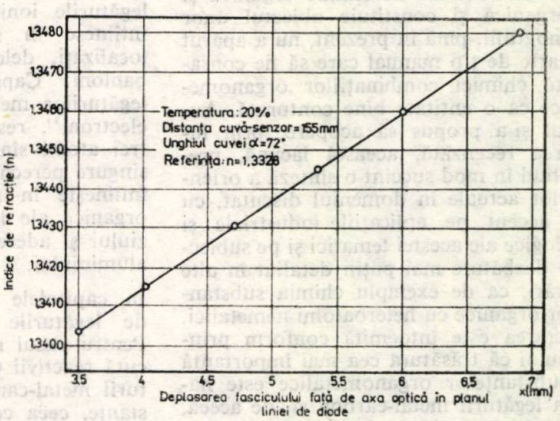


Fig. 11. Etalonarea refractometrului cu senzorul deplasat faţă de axa optică.

Modificarea domeniului de măsură se poate realiza în două moduri: prin modificarea unghiului cuvei, α, (fig. 9) sau a distanţei cuvă — senzor (fig. 10).

Modificarea unghiului cuvei este posibilă, la aparatul realizat, doar prin schimbarea cuvei. Prin modificarea distanţei cuvă—senzor, domeniul de măsură poate fi stabilit foarte exact. În cazul în care diferenţa dintre indicele de refracţie maxim şi referinţă este mai mare decît domeniul de măsură dorit, sen-

zorul trebuie deplasat în planul focalizării, normal pe axa optică. Astfel, pentru măsurarea concentrației ureei într-un flux tehnologic, în jurul valorii de 5% uree, a fost necesară măsurarea indicelui de refracție în domeniul 1,341...1,348. Deplasînd senzorul la 3,5 mm față de axa optică și utilizînd o referință cu $n_1 = 1{,}3328$, s-a obținut curba de etalonare din figura 11, cu un domeniu de măsură între 1,3407 și 1,3480, fapt care a permis măsurarea rapidă și cu un grad de precizie ridicat a concentrației soluției, în vederea unor determinări automate ulterioare.

Bibliografie

1. KAS, J., Krmivarsti Sluzby, **16**, nr. 7–8, 1980, p. 154.
2. BANERJEE, B. K., Indian J. Chem., **17A**, nr. 6, 179, p. 583.
3. AHMED N, și MUNIR, C., J., Sci. Eng., **5**, nr. 2, 1980, p. 91.
4. COROMINAS, L. F., J. Assoc. off. Anal. Chem., **62**, nr. 1, 1979, p. 153.
5. LITEANU, C., CORDOS, E. și KÉKEDY, L., Lucr. Conf. Naț. Chim. Anal,. **3**, 1971, p. 289.
6. PRICE, C. P. și SPENCER, K., Methods Lab. Med., **1**, 1980, p. 443.
7. IOFFE, B. V., „Refractometrie pentru chimiști", Ed. Tehnică, București, 1958.
8. BUDÓ, Á. și MÁTRAI, T., "Kisérleti fizika", **III**, Tankönyvkiadó, Budapest, 1977, p. 102.
9. BOZADZNIEV, B. și BOLABONOVA, E., Talanta, **19**, nr. 1, 1972, p. 1477.
10. SEEMANN, F., Revue d'Iéna, **19**, nr. 6, 1974, p. 346.
11. NEBE, W., NIEKE, G. și RIEGEL, H., Revue d'Iéna, **21**, nr. 6, 1976, p. 287.
12. ERMAKOV, V. I., Tr. Mosk. Khim. Tehknol. Inst., **111**, 1980, p. 127

Intrat în redacție: 23.IX.1988

recenzii

J. S., THAYER: Organometallic Chemistry. An Overview. **Chimia combinațiilor organometalice. O trecere în revistă.** VCH Publishers Inc., New York, 1988, 170 pag.

Chimia combinațiilor organometalice reprezintă unul din domeniile chimiei care cunoaște în prezent o dezvoltare rapidă. Deși această temă este inclusă într-o serie de manuale de chimie organică și anorganică și constituie obiectul unor monografii, pînă în prezent, nu a apărut o carte de tip manual care să fie consacrată chimiei combinațiilor organometalice ca o entitate bine conturată. Autorul și-a propus să acopere, prin lucrarea recenzată, această lacună, prezentînd în mod succint o sinteză a orientărilor actuale în domeniul discutat, cu un accent pe aplicațiile industriale și biologice ale acestei tematici și pe subiectele dezbătute mai puțin detaliat în alte lucrări, ca de exemplu chimia substanțelor organice cu heteroatomi nemetalici. Lucrarea este întocmită conform principiului că trăsătura cea mai importantă a substanțelor organometalice este natura legăturii metal-carbon și, de aceea, derivații tratați se clasifică în concordanță cu tipul acestor legături.

Cartea se compune din 14 capitole. În primul capitol, se tratează aspectele istorice ale dezvoltării domeniului discutat, începînd cu evoluția concepției de combinații organometalice sau a combinațiilor organice conținînd metaloizi, asupra cărora există diferite păreri. Urmează unele informații despre nomenclatura acestor substanțe și o scurtă descriere a istoriei dezvoltării lor, împărțită în perioade, pînă în anul 1850, apoi în perioadele 1850–1899, 1900–1950 și perioada de după anul 1950. Capitolul se încheie cu paragrafe privind literatura de specialitate consacrată chimiei combinațiilor organometalice și clasificarea acestor substanțe bazată pe natura legăturii carbon-metal. Capitolul 2 tratează metodele de sinteză a substanțelor organometalice, care se împart în două grupe principale: sinteze în care se folosesc metale sub formă elementară și sinteze pornind de la combinații ale metalelor respective. A doua grupă oferă o varietate mai mare de metode aplicate în practică. În următorul capitol se discută legăturile ionice metal-carbon care se întîlnesc în substanțe cu carbanioni localizați, delocalizați sau radicali-carbanioni. Capitolul 4 este consacrat legăturilor metal-carbon „cu deficit de electroni", respectiv sistemelor în care trei atomi sînt legați cu ajutorul unei singure perechi de electroni, ceea ce se întîlnește în majoritatea combinațiilor organice ale litiului, beriliului, magneziului și adesea, în cazul combinațiilor aluminiului.

În capitolele 5–7, autorul se ocupă de legăturile „sigma" metal-carbon. Pentru cazul metalelor reactive, se discută reactivii Grignard, labilitatea legăturii metal-carbon în acest tip de substanțe, ceea ce determină utilitatea lor în diferite sinteze, utilizarea derivaților alchilmetalici în obținerea polimerilor, combinațiile organice ale metalelor de tranziție, ale zincului, cadmiului și galiului. Pentru cazul metalelor grele, se tratează combinațiile organometalice care conțin legături metal-metal, derivați ai mercurului, indiului și taliului, staniului, plumbului – cu sublinierea importanței practice a acestora –, a stibiului, bismutului, paladiului, platinei și aurului. În continuare, se discută combinațiile organice cu legături „sigma" carbon-metaloid, cum sînt derivații organici ai borului, siliciului, germaniului, fosforului, arsenului, seleniului și telurului. În ultimul paragraf, se menționează, ca făcînd parte din acest grup de substanțe, și derivații organici ai iodului aflat în starea tri- sau pentavalentă. În capitolele 8–10, se tratează combinațiile organice conținînd legături sinergetice metal-carbon, respectiv, legături ce constau dintr-o componentă „sigma", prin care densitatea electronică se deplasează de la partea organică a moleculei spre atomul de metal și o a doua componentă, „pi" unde transferul de electroni are loc în direcția opusă. Aceste substanțe se grupează în cele ce conțin un singur atom de metal și un atom de carbon divalent, cele cu un singur atom de metal și grupări de hidrocarburi nesaturate și substanțe cu mai mulți atomi de metal. În capitolele ce urmează, se expun utilizările medicale și biologice ale derivaților organometalici, aspectele toxicologice și biocide, apariția și transformările acestora în mediul înconjurător.

În ultimul capitol, se dă rezumatul celor mai importante noutăți în domeniul discutat, realizate în timpul redactării lucrării, demonstrînd și ritmul susținut de dezvoltare a domeniului. Cartea recenzată are caracterul unui manual avansat de chimie a combinațiilor organometalice. Autorul a încercat să scoată în evidență dinamismul acestei ramuri a chimiei organice, atît în ceea ce privește cercetarea fundamentală, cît și rolul crescînd al substanțelor discutate în utilizările industriale și în diferite aspecte ale vieții cotidiene. Prin aceste trăsături cartea dobîndește o utilitate deosebită, atît ca un curs introductiv în chimia organometalică, cît și ca un supliment sau criteriu de organizare pentru tratate mai detaliate sau specializate. De aici, reiese interesul evident pe care lucrarea îl prezintă pentru chimiștii din țara noastră.

TAMARA AMBRUȘ

PAUL GH. ZUGRĂVESCU
JANOŞ FAZAKAŞ

Determinarea argintului din unele ape minerale carbogazoase prin spectrometrie de absorbţie atomică cu vaporizare electrotermică

C.Z.: 543.41:546.57

Datorită volatilităţii argintului, temperatura maximă de calcinare este de 400°C în cazul apelor minerale. Această temperatură de calcinare, relativ redusă, are ca rezultat reţinerea pe suprafaţa de atomizare (vaporizare) a unei porţiuni considerabile a matricei. Interferenţele par a se explica printr-un mecanism de ocluziune a analitului în „macro"-cristalele matricei. În cazul depunerii probelor sub formă de aerosol şi dacă atomizarea se face la temperaturi mai înalte decît cele necesare în cazul probelor apoase pure, interferenţele practic dispar. Astfel, curbele de calibrare pot fi construite cu soluţii apoase pure.

Because of the volatility of the silver, the maximal calcination temperature of the mineral waters is of 400° C. This relatively low calcination temperature results in the retention of a high portion of the matrix on the vaporization surface. The interferences are explained by the occlusion of the analyte in the macrocrystals of the matrix. If the samples are deposited as aerosols and if the atomization is done at higher temperatures than those necessary to pure aqueous samples, the interferences disappear. Therefore, the calibration curves may be plotted by pure aqueous solutions.

Благодаря летучести серебра, в случае минеральных вод температура прокаливания не превышает 400°. В результате этой относительно низкой температуры прокаливания значительная часть матрицы удерживается на поверхности атомизации (испарения). Помехи кажутся объяснимыми при помощи механизма включения аналита в «макро»-кристаллы матрицы. В случае проб в виде аэрозолей и если атомизацию проводят при температурах выше необходимых температур в случае чистых водных проб, помехи практически исчезают. Таким образом, калибровочные кривые можно строить при помощи чистых водных растворов.

Cunoaşterea concentraţiei exacte a microelementelor din apele minerale este deosebit de importantă, atît din punct de vedere balneologic, cît şi geochimic. Analiza apelor minerale carbogazoase din sud-estul bazinului Transilvaniei îi preocupă de mult timp pe specialişti. Primele monografii au apărut încă din anul 1800. În anii care au urmat mulţi specialişti renumiţi şi-au dedicat activitatea acestui fapt [1, 2]. Cele mai meritorii contribuţii din acest secol sînt monografiile coordonate de B á n y a i [3] şi P r i c ă j a n [4].

După cît se cunoaşte, argintul încă nu a fost identificat în apele minerale carbogazoase din sud-estul bazinului Transilvaniei. Pe de altă parte, se ştie, însă, că B á n y a i [5] a identificat argintul în nămolurile feruginoase depuse în jurul unor izvoare de ape minerale. Aceasta înseamnă, implicit, că argintul *trebuie* să fie prezent şi în apele minerale. Explicaţia „absenţei" sale de pînă acum rezidă, fără doar şi poate, în insuficienta sensibilitate a metodelor analitice folosite.

P e p i n şi colaboratorii [6, 7] au folosit spectrografia de emisie pentru analiza microelementelor din apele minerale. Întrucît evaporarea la sec şi extracţiile cu solvenţi folosite de aceşti autori [6, 7] se pare că măresc prea mult riscul contaminării şi sînt foarte laborioase, autorii acestui studiu au folosit spectrometria de absorbţie atomică pentru analiza apelor minerale. Astfel, au fost determinate litiul şi manganul în flacără [8], iar cuprul şi cromul [9], respectiv plumbul [10]. cu vaporizarea electrotermică. Date recente din literatură [11] descriu folosirea unei metode chemiluminiscente deosebit de sensibile pentru determinarea argintului din ape minerale. Dată fiind experienţa în domeniu, autorii au continuat studierea microelementelor din

Dr. chim. PAUL Gh. ZUGRĂVESCU, Ministerul Industriei Chimice şi Petrochimice — Bucureşti.
Dr. chim. JANOŞ FAZAKAŞ, Întreprinderea de Prospecţiuni Geologice şi Geofizice — Bucureşti.

apele minerale folosind spectrometria de absorbţie atomică cu vaporizare electrotermică.

Trebuie să se menţioneze că această lucrare are un caracter metodologic. Probele analizate au fost ape îmbuteliate, în care argintul a fost adăugat prin electroliză, în scopul sterilizării. Pentru ca analizele să fie folositoare din punct de vedere geochimic, trebuie ca probele de apă minerală să fie recoltate şi conservate în condiţii speciale.

Partea experimentală

Probele au fost atomizate cu un atomizor electrotermic IL 555B CTF al firmei Instrumentation Laboratory. Atomizorul a fost folosit în modul de feedback de temperatură. Conform producătorului, viteza maximă de încălzire a cuptorului este de circa 1 100°C/m. Calcinarea (de fapt piroliza) probelor s-a făcut la 400°C, în conformitate cu recomandarea producătorului [12]. Optimizarea temperaturii de atomizare va fi discutată mai tîrziu.

Au fost folosite cuptoare din electrografit de mare densitate, deoarece s-a constatat [13] că reproductibilitatea este mai bună decît în cazul folosirii cuptoarelor acoperite cu un strat de grafit pirolitic. Probele au fost introduse sub formă de aerosol în atomizor (cuptor), preîncălzit la 150°C. Pulverizarea probelor s-a făcut cu schimbătorul automat de probe FASTAC 254 al firmei Instrumentation Laboratory. Probele discrete au fost introduse în cuptor cu o micropipetă reglabilă Gilson, cu vîrfuri din plastic.

În timpul funcţionării, cuptorul de grafit a fost purjat cu argon (99,997%), cu un debit de circa 2,35 l/min.

Soluţia-etalon a fost de 1 000 μg Ag/ml. Conform producătorului (BDH Ltd), soluţia a fost preparată din $AgNO_3$. Soluţiile diluate au fost preparate imediat înaintea lucrului şi au fost acidulate la 0,05% în HNO_3, pentru a se preveni o eventuală hidroliză.

Măsurătorile de absorbţie au fost efectuate cu un spectrometru IL 551 Video al firmei Instrumentation Laboratory. Rezoluţia în timp a instrumentului este de 62,5 ms în simplu fascicul. Forma picurilor de absorbţie a fost urmărită pe afişajul video al spectrometrului.

Sursa primară de radiaţii a constituit-o o lampă cu cavitate catodică pentru argint a firmei Jarrell-Ash, alimentată cu curent de 3 mA. Absorbanţa a fost măsurată la 328,1 nm cu o fantă spectrală de 1 nm.

Probele analizate au fost ape minerale îmbuteliate. După deschidere, CO_2 solvit fizic a fost îndepărtat prin agitare, iar după aceasta probele au fost aduse la un conţinut de 0,1% în HNO_3.

Rezultate şi discuţii

După cum s-a arătat anterior [10], din cauza matricei complexe a apelor minerale (calciu, magneziu, sodiu, potasiu sub formă de cloruri sau sulfaţi), pot apărea interferenţe prin ocluziune. Aceasta s-a întîmplat şi în cazul argintului. În cazul cînd se analizează probe discrete (introduse în cuptor cu micropipeta), picul de absorbţie al argintului este abia observabil. Reproductibilitatea înălţimii şi ariei picului variază între 25 şi 40%, iar absorbţia de fond (de fapt împrăştierea radiaţiei primare a particulelor solide ale matricei) este foarte mare.

În cazul în care proba a fost introdusă în cuptor sub formă de aerosol, reproductibilitatea s-a îmbunătăţit cu 2—3%. Cu toate acestea, folosirea unei temperaturi de atomizare de 1 400°C (recomandată de producător [11]) s-a dovedit insuficientă pentru recuperarea argintului adăugat în apele minerale. În figura 1 se dă variaţia absorbanţei argintului în funcţie de temperatura de atomizare. După cum reiese din această figură, temperatura optimă de atomizare este de circa 1 750°C, în cazul cuptoarelor din electrografit, şi de circa 2 000°C, în cazul celor carburate cu wolfram. Din figură se vede, de asemenea, că, în cazul matricei apelor minerale, temperatura de atomizare de 1 750°C dă un semnal similar cu cel dat de o soluţie de argint pură de concentraţie identică.

De asemenea, se poate remarca faptul că la lungimea de undă a argintului nu se observă absorbţie de fond, în cazul depunerii probelor sub formă de aerosol, ceea ce înseamnă o eliminare completă a efectului de împrăştiere a luminii cauzate de „macro"-cristalele matricei [10, 14, 15]. De fapt, se poate afirma că, în cazul depunerii probei sub formă de aerosol, „macro"-cristalele nici nu pot lua naştere. Ca urmare a celor menţionate, pare inutilă folosirea corecţiei de fond cu lampă de deuteriu. Cu toate acestea, a fost folosit, totuşi, corectorul de fond al spectrometrului, pentru a se preveni unele surprize neplăcute.

În cazul cînd tehnica cu depunere de aerosol nu este accesibilă, o altă soluţie o poate constitui modificarea de matrice. Astfel unii autori [16] recomandă folosirea paladiului, a platinei sau a iridiului drept modificatori pentru argint. În cazul folosirii unor astfel de modificatori, devine posibilă o calcinare la 1000°C fără pierderi de argint. Această temperatură de calcinare mult mai ridicată (400°C, în cazul nefolosirii modificatorilor) duce la o eliminare considerabilă a matricei.

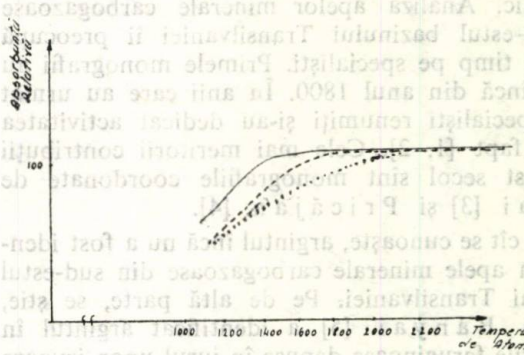


Fig. 1. Sensibilitatea relativă a argintului în funcţie de temperatura de atomizare, exprimată în înălţimea picului: ——— soluţii apoase pure (electrografit); — — — — — ape minerale (electrografit); . . . . . ape minerale (cuptor carburant cu wolfram).

Într-o lucrare anterioară [10], s-a observat că picurile plumbului diferă ca formă în cazul soluţiilor apoase pure şi al apelor minerale. În acest studiu nu a fost observat acest fenomen. Curbele de calibrare a argintului cu aparatura folosită au fost publicate într-o lucrare anterioară [17]. Sensibilitatea absolută calculată din curbele de calibrare este de $1{,}5\times10^{-12}$ g în înălţimea picului şi de $3{,}0\times10^{-12}$ g în aria picului. Sensibilitatea relativă desigur poate fi manipulată prin varierea timpului de depunere a aerosolului (1 s depunere = 1 µl soluţie).

Concluzii

Argintul poate fi determinat uşor în apele minerale folosind spectrometria de absorbţie atomică cu vaporizare electrotermică. Dacă proba este introdusă în cuptor sub formă de aerosol şi atomizarea se face la o temperatură mai mare decît cea necesară în cazul soluţiilor apoase pure, pentru cuantificare se pot folosi curbe de calibrare construite cu soluţii apoase pure.

Bibliografie

1. STURZA, M. Die Kochsalzwasser Rumäniens, Viena, 1930.
2. STRAUB, J. Erdélyi gyógyvizek kémiai összetétele, Budapest, 1950.
3. SZABÓ, A., SOÓS, I., SCHWARTZ, A., BÁNYAI, J. şi VÁRHELYI, C. „Magyar Autonom Tartománybeli ásványvizec és gázömlések," Academia R.P.R., Bucureşti, 1957.
4. PRICĂJAN, A., „Ape minerale şi termale din România", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1972.
5. BÁNYAI, J. Geochimia sedimentelor de ape minerale din zona Harghita, Congresul al V-lea al Asociaţiei Geologice Carpato-Balcanice, Bucureşti, 1961.
6. PÉPIN, D., GARDES, A., PETIT, J., BERGER, J. A., şi GAILLARD, C., Analisis, **2**, 1973, p. 337.
7. Idem, ibid., **2**, 1973, p. 549.
8. BAIULESCU, G. E., FAZAKAS, J., MANOLIU, C. şi TOMI, B. Chimia Analitică, **2**, 1972, p. 184.
9. FAZAKAS, J., GERMAN, A., BAIULESCU, G. şi MULLINS, C. Rev. Chim. (Bucureşti), **25**, 1974, p. 917.
10. FAZAKAS, J. Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, 1982, p. 173.
11. PILIPENKO, A. T., TERLETSKAYA, A. V., BOGOSLAVSKAYA, T. A. şi LUKOVSKAYA, N. M. Zh. Anal. Khim., **38**, 1983. p. 807.
12. * * * — Atomic Absorption Methods Manual, **2**, Flameless Operations, Instrumentation Laboratory Inc., Wilmington, Massachusetts, 1976.
13. FAZAKAS, J. Analyt. Lett., **15**, 1982, p. 573.
14. KAHN, H. L., CONLEY, M. K. şi SOTERA, J. J. Am. Lab., aug. 1980.
15. SHABUSNIG, J. G. şi HIEFTJE, G. M. Analyt. Chim. Acta., **148**, 1983, p. 181.
16. SHAN XIAO-QUAN şi NI ZHE-MING. Acta Chim. Sinica, **39**, 1981, p. 575.
17. FAZAKAS, J. Mikrochim. Acta, **I**, 1983, p. 249.

Intrat în redacţie: 27.II.1989

recenzii

R. KUMMEL şi S. PAPP: Umweltchemie. **Chimia mediului înconjurător.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988, 312 pag.

Prin producţia sa socială, omul modifică în mod continuu mediul său înconjurător. Dacă în decursul istoriei omeneşti, pămîntul s-a putut comporta ca un sistem tampon cu o capacitate practic nelimitată pentru toate activităţile umane, situaţia s-a schimbat radical în ultimele decenii. S-a intensificat schimbul de substanţe dintre om şi natură, foarte multe cicluri biogeochimice de substanţă au fost accelerate, şi, în felul acesta, a apărut o serie întreagă de probleme ecologice.

Mediul înconjurător se poate defini ca totalitatea factorilor din spaţiul vital care influenţează modul de viaţă şi care schimbă cu organismele vii substanţă, energie şi informaţie. Acest caracter neobişnuit de complex este şi motivul pentru care ecologia, ca ştiinţă a mediului înconjurător, este interdisciplinară apelînd la o mulţime de domenii individuale.

Dintre disciplinele ştiinţifice, chimia mediului înconjurător este un domeniu relativ nou, care s-a dezvoltat vertiginos abia în ultimii douăzeci de ani. Sarcina acestei discipline este de a cerceta, a descrie şi a modela reacţiile chimice din mediul înconjurător ca şi de a fundamenta, cinetic şi termodinamic, mecanismele acestor reacţii. Evoluţia fenomenelor naturale şi modificările de mediu care rezultă din activitatea omenească pot fi descrise de ecuaţii chimice ca şi de legi fizico-chimice. Chimia mediului înconjurător, este, deci, o ramură fundamentală a chimiei care are strînse legături, nu numai cu alte domenii din chimie, ca biochimia, geochimia, chimia analitică, chimia anorganică, chimia organică sau chimia fizică, ci şi cu alte discipline ştiinţifice ca biologia, geologia, ştiinţele tehnice, ştiinţele agricole etc. Chimia mediului înconjurător consideră că acest mediu este un spaţiu de reacţie, a cărui compoziţie şi proprietăţi se modifică în cursul reacţiilor chimice. Aceste reacţii, spre deosebire de reacţiile obţinute în laborator, au un caracter mai complex şi mai dinamic. Ele sînt reacţii care se petrec în sisteme deschise, care implică foarte mulţi parteneri şi care sînt strîns legate în fenomenele fizice şi biologice.

Autorii prezintă acest domeniu în zece capitole, dedicate pe rînd generalităţilor privind mediul înconjurător, evoluţiei lui, chimiei litosferei, chimiei hidrosferei, chimiei atmosferei, influenţelor activităţilor antropogene asupra mediului înconjurător, chimiei unor elemente din mediul înconjurător, soartei contaminărilor antropogene asupra ecosferei şi elementelor de analitică a mediului înconjurător. Volumul se încheie cu o privire de ansamblu asupra problemelor discutate.

Din conţinutul acestor capitole, se desprinde şi ideea finală a cărţii că protecţia efectivă a mediului înconjurător este o problemă globală, a cărei rezolvare poate fi mult înlesnită printr-o largă cooperare internaţională. Chimia, consecvent situată în slujba progresului social este chemată să asigure viaţa oamenilor la un înalt nivel şi într-un mediu înconjurător cît mai curat, în conformitate cu principiile unei dezvoltări sociale umaniste.

Lucrarea se adresează tuturor chimiştilor, care lucrează în producţie, cercetare sau învăţămînt şi nu numai lor.

N. IONESCU

VALERIU V. JINESCU

Principiul energiei critice

III. Aplicații în cazul solicitărilor variabile izoterme

C.Z.: 66.012.37:532.135

Gradul mare de generalitate a principiului energiei critice este pus în evidență, în continuare, prin utilizarea acestui principiu la analiza solicitărilor variabile izoterme cu tensiuni maxime mai mari decît limita de curgere atît în cazul tensiunilor normale și tangențiale, cît și al solicitărilor compuse. Exemplele de calcul pentru cîteva cazuri concrete completează aspectele teoretice prezentate.

The large domain of application of the critical energy principle is further demonstrated by the analysis of the isothermal variable stresses with maximal strains higher than the flow limit both for normal or tangential strains and for complex stresses. Calculation examples for several concrete cases illustrate the described theoretical aspects.

Путём применения принципа критической энергии при анализе переменных изотермических нагрузок с максимальными напряжениями, превышающими предел течения как в случае нормальных и тангенциальных напряжений, так и в случае сложных нагрузок, было продолжено выявление большой степени общеприменимости этого принципа. Изложенные теоретические аспекты дополнены примерами расчёта для нескольких конкретных случаев.

Relațiile deduse anterior * pentru cazul solicitării variabile cu $\sigma_{max} < \sigma_c$ și $\tau_{max} < \tau_c$, permit:

a. Determinarea rezistenței de rupere a unei epruvete la solicitarea cu un ciclu variabil oarecare cu coeficient de asimetrie R, scriind că: $\sigma_a = \sigma_R$ sau $\tau_a = \tau_R$. Din relațiile generale (41) și (48) rezultă:

$$\sigma_R = \sigma_{-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right)\right]^{\frac{\alpha}{\alpha+1}} \quad (41.2)$$

$$\tau_R = \tau_{-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{\sigma_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right)\right]^{\frac{\beta}{\beta+1}}, \quad (48.2)$$

în care s-a înlocuit $\sigma_{a,cr} = \sigma_{-1}$ și $\tau_{a,cr} = \tau_{-1}$, aceste caracteristici mecanice fiind, în mod obișnuit, cunoscute; $\sigma_{m,cr} = \sigma_c$ și $\tau_{m,cr} = \tau_c$ pentru materialele cu plasticitate, sau $\sigma_{m,cr} = \sigma_r$ și $\tau_{m,cr} = \tau_r$ — — pentru materialele fără plasticitate.

Pentru *materialele cu comportare liniar-elastică*, $\alpha = a = \beta = b = 1$, avînd în vedere că încercarea la oboseală se face relativ lent, astfel încît:

$$\sigma_R = \sigma_{-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right)\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (41.3)$$

$$\tau_R = \tau_{-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right)\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (48.3)$$

În mod analog se procedează pentru determinarea expresiilor lui $\sigma_{R,p}$ și $\tau_{R,p}$ — dacă se pune problema.

b. Stabilirea admisibilității unei stări de solicitare variabilă izotermă, prin calculul degradării totale D cu relația:

— (38.1) sau (41.1), pentru solicitări cu tensiuni normale;

— (48.1) sau (51.1), pentru solicitarea cu tensiuni tangențiale;

— (54), pentru solicitări compuse.

Condiția de admisibilitate se stabilește fie cu relația (56), fie cu relația (58).

5.2. Solicitări variabile izoterme cu tensiuni maxime mai mari decît limita de curgere

În cele ce urmează se analizează cazurile de solicitare variabilă cu tensiuni medii inferioare limitei de curgere și cu tensiuni maxime mai mari decît limita de curgere, însă inferioare rezistenței de rupere;

$$\begin{cases} \sigma_m < \sigma_c \\ \sigma_c < \sigma_{max} < \sigma_r \end{cases} \text{ sau: } \begin{cases} \tau_m < \tau_c \\ \tau_c < \tau_{max} < \tau_r \end{cases}. \quad (59)$$

5.2.1. *Solicitări variabile izoterme cu tensiuni normale*

În acest caz, punerea problemei este similară celei analizată la 5.1.1.

a. Dacă este cunoscută dependența (fig. 7) dintre σ_a și N (curbe Wöhler), se poate recurge la relația (41), în care $\sigma_{a,cr}$ se calculează conform celor înscrise sub relația (38), unde σ_R (avînd acum semnificația rezistenței de durată [4]) se înlocuiește cu

---

Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. (București), 40, nr. 1, 1989, p. 67.

Conf. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Mecanică,

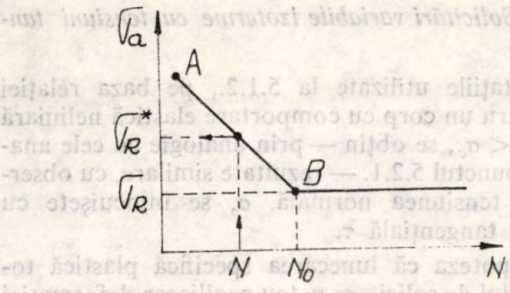


Fig. 7. Curbă Wöhler.

σ_R^* care se obține de pe curbă, pentru numărul de cicluri prescris, N. Valoarea lui σ_R^* poate fi determinată și analitic, pe baza ecuației porțiunii descendente a curbei Wöhler,

$$N \cdot (\sigma_R^*)^m = N_0 \cdot \sigma_R^m \tag{60}$$

în care N și σ_R^* sînt coordonatele unui punct curent de pe linia AB (fig. 7), iar N_0 și σ_R — coordonatele punctului B.

Pentru un punct oarecare al porțiunii descendente, AB, al curbei Wöhler:

$$\sigma_R^* = \sigma_R \cdot \left(\frac{N_0}{N}\right)^{1/m}. \tag{61}$$

Cu valoarea lui σ_R^* astfel obținută (N fiind numărul de cicluri prescris) se calculează $\sigma_{a,cr}$. Pentru oțeluri, de exemplu, $m = 6 \div 9$ [4].

b. Dacă nu dispunem de curba Wöhler, atunci problema poate fi rezolvată pornind de la o particularitate, determinată de comportarea în stare plastică a materialului, dincolo de limita de curgere, și anume: în procesul de reîncărcare la $\sigma_{max} > \sigma_c$ (după descărcarea de la σ_{max} la σ_{min}) deformația plastică crește cu $\Delta\varepsilon_i$ (fig. 8). Cu alte cuvinte, după fiecare ciclu de solicitare, deformația crește cu $\Delta\varepsilon_i$. Deformația totală crește continuu, astfel încît după N cicluri de solicitare:

$$\Delta\varepsilon = \sum_{i=1}^{N} \Delta\varepsilon_i. \tag{62}$$

b_1. *În ipoteza că*, la ciclul de solicitare n_i, deformația specifică plastică totală:

$$\Delta\varepsilon = k \cdot n_i \tag{62.1}$$

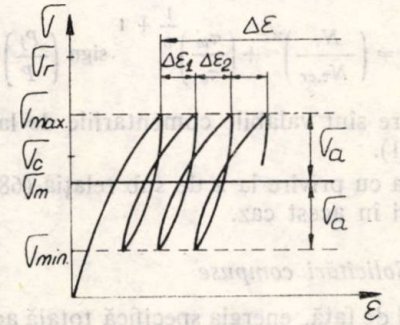


Fig. 8. Reprezentarea solicitării la oboseală prin ciclu asimetric, în diagrama $\sigma - \varepsilon$, în cazul $\sigma_m < \sigma_c$ și $\sigma_c < \sigma_{max} < \sigma_r$.

unde k este o constantă funcție de material și de temperatură, energia specifică acumulată de corp la solicitarea variabilă cu amplitudinea tensiunii σ_a la un număr N_σ de cicluri de solicitări (cu neglijarea deformației elastice corespunzătoare încărcării din primul ciclu) este:

$$E(N_\sigma, \sigma_a) = 2 \cdot \sigma_a \cdot \Delta\varepsilon = 2k\sigma_a \cdot N_\sigma$$

Starea critică, respectiv ruperea prin solicitarea variabilă cu amplitudinea σ_a se produce la $N_\sigma = N_{\sigma,cr}$ astfel încît

$$E_{cr}(N_\sigma, \sigma_a) = 2k \cdot \sigma_a \cdot N_{\sigma,cr}.$$

Din ultimele două relații rezultă:

$$\frac{E(N_\sigma, \sigma_a)}{E_{cr}(N_\sigma, \sigma_a)} = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}}\right) \tag{63}$$

Pe baza relațiilor (38) și (63) și ținînd seamă de notația pentru degradarea efectivă totală, D, precum și de faptul că pentru materialele cu plasticitate $\sigma_{m,cr} = \sigma_c$, se obține:

$$D = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}}\right) + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right). \tag{64}$$

În relația (64) $N_{\sigma,cr}$ este numărul ciclurilor de solicitare alternant simetrică ($\sigma_m = 0$), cu amplitudinea σ_a, pînă la rupere.

Din relația (64), cu $D = D_{cr}$, rezultă numărul de cicluri pînă la rupere, N_σ, cu amplitudinea tensiunii σ_a și tensiunea medie, σ_m. În general, starea critică se atinge dacă este îndeplinită condiția:

$$D \geq D_{cr} \tag{65}$$

în care, ținînd seamă de banda de dispersie a caracteristicilor materialului și de abaterile de la forma geometrică perfectă, $D_{cr} = 0{,}6 \div 1{,}0$.

b_2. *În ipoteza că deformația totală*, $\Delta\varepsilon$, depinde de numărul N_σ al ciclurilor prin relația:

$$\Delta\varepsilon = C \cdot N_\sigma^{\varkappa} \tag{62.2}$$

în care C și $\varkappa$ sînt constante funcție de material și de temperatură, energia specifică de deformare totală are expresia:

$$E(N_\sigma, \sigma_a) = 2 \cdot \sigma_a \cdot C \cdot N_\sigma^{\varkappa}, \tag{66}$$

astfel încît:

$$\frac{E(N_\sigma, \sigma_a)}{E_{cr}(N_\sigma, \sigma_a)} = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}}\right)^{\varkappa} \tag{67}$$

și, respectiv:

$$D = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}}\right)^{\varkappa} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right), \tag{68}$$

în care $N_{\sigma,cr}$ și D au semnificațiile din relația (64).

Numărul ciclurilor pînă la rupere N_σ, la solicitarea cu $\sigma_m \neq 0$ și $\sigma_a \neq 0$, în cazul în care $\sigma_c < \sigma_{max} < \sigma_r$ se obține din relația (68), scriind $D = D_{cr}$.

În relația (68), exponentul $\varkappa$ depinde de frecvența solicitării variabile. Pentru solicitări len-

te, deci cu frecvență relativ mică (durata creșterii tensiunii de la σ_m la σ_{max} este mai mare decît de trei ori perioada de vibrație proprie a structurii considerate [11]), în general $\varkappa > 1$.

Pentru solicitări cu frecvență foarte mare (durata creșterii tensiunii de la σ_m la σ_{max} este mai mică decît 0,5 din perioada de vibrație proprie [11]), $\varkappa = 1$.

Dacă $N_{\sigma,cr} \to \infty$, atunci degradarea produsă de solicitarea variabilă este nulă; $N_\sigma/N_{\sigma,cr}, \to 0$.

★

În cazul comportării liniar-elastice a materialului, la $\sigma < \sigma_c$, în relațiile (64) și (68) se scrie exponentul $\frac{1}{a} + 1 = 2$.

Aplicație

O piesă construită dintr-un material caracterizat prin $\sigma_c = 210$ MPa, $\sigma_r = 405$ MPa, $N_{\sigma,cr}(\sigma_m = 0) = 10^7$ cicluri și $D_{cr} = 0{,}8$, este solicitată cu frecvență foarte mare ($\varkappa = 1$) și cu $\sigma_{max} = 260$ MPa și $\sigma_{min} = 60$ MPa. Să se calculeze numărul ciclurilor pînă la rupere.

În cazul de față:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2} = \frac{260 + 60}{2} = 160 \text{ MPa};$$

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} = \frac{260 - 60}{2} = 100 \text{ MPa}.$$

Condițiile $\sigma_m < \sigma_c$ și $\sigma_c < \sigma_{max} < \sigma_r$ sînt verificate. Ca urmare poate fi utilizată relația (68) care, pentru $\varkappa = 1$, este identică cu relația (64). Deoarece $\sigma_m > 0$, $\text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = +1$, astfel încît:

$$N_\sigma = N_{\sigma,cr} \cdot \left[D_{cr} - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^2\right] =$$

$$= 10^7 \cdot \left[0{,}8 - \left(\frac{160}{210}\right)^2\right] = 2{,}195 \cdot 10^6 \text{ cicluri}.$$

Rezultă că o tensiune medie de întindere duce la micșorarea numărului ciclurilor de solicitare variabilă pînă la rupere, în comparație cu cazul în care $\sigma_m = 0$.

Dacă $\sigma_m < 0$, atunci $\text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = -1$, încît în general:

$$N_\sigma = N_{\sigma,cr} \cdot \left[D + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1}\right]^{1/\varkappa}, \qquad (68.1)$$

sau, în cazul de față:

$$N_\sigma = N_{\sigma,cr} \cdot \left[D + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^2\right]. \qquad (68.2)$$

Deci, în cazul tensiunilor medii de compresiune $\sigma_m < 0$, numărul ciclurilor de solicitare variabilă pînă la rupere devine mai mare decît în cazul în care $\sigma_m = 0$.

5.2.2. *Solicitări variabile izoterme cu tensiuni tangențiale.*

Cu notațiile utilizate la 5.1.2., pe baza relației (43), pentru un corp cu comportare elastică neliniară (44) la $\sigma < \sigma_c$, se obțin — prin analogie cu cele analizate la punctul 5.2.1. — rezultate similare, cu observația că tensiunea normală, σ, se înlocuiește cu tensiunea tangențială τ.

a. În ipoteza că lunecarea specifică plastică totală la ciclul de solicitare n_i (cu neglijarea deformației elastice corespunzătoare primului ciclu de solicitare) este:

$$\Delta\gamma = k_1 \cdot n_i \qquad (69)$$

unde k_1 este o constantă de material și de temperatură, prin analogie cu relațiile (62) (62.1) și (63) se obține:

$$\frac{E(N_\tau, \tau_a)}{E_{cr}(N_\tau, \tau_a)} = \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}}\right), \qquad (70)$$

în care N_τ este numărul ciclurilor de solicitare variabilă cu tensiuni tangențiale.

Din relațiile (43), (48) și (70) ca și în cazul relației (64), se obține expresia degradării totale efective,

$$D = \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}}\right) + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right). \qquad (71)$$

Pentru atingerea stării critice trebuie îndeplinită condiția (65).

Se impun următoarele precizări:

$\tau_c = k_\tau \cdot \sigma_c$,

unde $k_\tau < 1$;

— $N_{\tau,cr}$ — reprezintă numărul ciclurilor de solicitare alternant simetrică ($\tau_m = 0$) cu amplitudinea τ_a, pînă la rupere.

Cu relația (71) se poate determina numărul ciclurilor de solicitare asimetrică ($\tau_m \neq 0$) pînă la rupere, în funcție de tensiunea medie, τ_m, scriind, $D = D_{cr}$.

b. În ipoteza că lunecarea specifică totală, $\Delta\gamma$, depinde de numărul N_τ al ciclurilor de solicitare prin relația:

$$\Delta\gamma = C_1 \cdot N_\tau^{\varkappa}, \qquad (72)$$

unde C_1 și $\varkappa$ sînt constante de material, prin analogie cu relația (68), ținînd seamă de relația (44), se obține:

$$D = \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}}\right)^{\varkappa} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right), \qquad (73)$$

pentru care sînt valabile comentariile de la relațiile (68) și (71).

Discuția cu privire la $\varkappa$ de sub relația (68) rămîne valabilă și în acest caz.

5.2.3. *Solicitări compuse*

În cazul de față, energia specifică totală acumulată rezultă din relația (53). La scrierea expresiilor pentru energiile specifice trebuie să se țină seamă dacă atît

σ_{max}, cît şi τ_{max} depăşesc limita de curgere, sau dacă numai una dintre ele o depăşeşte şi care anume. De exemplu, dacă $\sigma_{max} < \sigma_c$, iar $\tau_m < \tau_c$ şi $\tau_c < \tau_{max} < \tau_r$, atunci în relaţia (54) numai termenul al treilea se scrie în funcţie de N şi se obţine [cu luarea în consideraţie a relaţiei (61)] relaţia (74), din tabelul 2.

Relaţia (74) corespunde cazului general în care solicitările cu tensiuni normale şi tangenţiale sînt independente. Dacă solicitarea cu tensiuni normale este *lentă* sau cu frecvenţă mică, atunci $\frac{1}{a} \neq 0$ şi $\varkappa > 1$; dacă, însă, solicitarea se face cu *frecvenţă foarte mare*, atunci $1/a = 0$ şi $\varkappa = 1$.

În mod analog, dacă solicitarea cu tensiuni tangenţiale este *lentă*, atunci, pentru termenii cu tensiuni tangenţiale, $1/\beta \neq 0$ şi $\varkappa > 1$, pe cînd dacă solicitarea se face cu frecvenţă foarte mare, atunci $1/\beta = 0$ şi $\varkappa = 1$.

În tabelul 2 sînt prezentate relaţiile pentru degradarea totală efectivă corespunzătoare majorităţii combinaţiilor posibile de solicitări compuse, în cazul în care cel puţin una dintre tensiunile maxime depăşeşte limita de curgere. Pentru *solicitări rapide** (Nv, tabelul 2), $\varkappa$ se înlocuieşte cu $0{,}5(1 + \varkappa)$.

În relaţiile (74.1) şi (75.1) s-a considerat că atît tensiunile alternante normale, cît şi cele tangenţiale cresc foarte repede, deci au frecvenţă foarte mare avînd fiecare dintre ele efectul unui *şoc*. Starea critică a degradării (rupere etc.) se atinge atunci cînd este îndeplinită condiţia (65).

5.2.4. *Utilizarea în proiectare a rezultatelor obţinute*

Calculul de proiectare se poate efectua în cele două variante prezentate la punctul 5.1.4. [partea a II-a a lucrării].

Tabelul 2

Combinaţia de tensiuni	Solicitarea alternantă se face cu frecvenţă *	
	– relativ mică (lentă)	– foarte mare (prin şoc).
$\sigma_{max} < \sigma_c$ $\tau_c < \tau_{max} < \tau_r$	$D = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}}\right)^{\varkappa} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)$ (74)	$D = \frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)$ (74.1)
$\sigma_c < \sigma_{max} < \sigma_r$ $\tau_{max} < \tau_c$	$D = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}}\right)^{\varkappa} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{\beta}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)$ (75)	$D = \frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)$ (75.1)
$\sigma_c < \sigma_{max} < \sigma_r$ $\tau_c < \tau_{max} < \tau_r$	– Solicitarea cu tensiuni normale şi tangenţiale cu frecvenţă relativ mică: $D = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}}\right)^{\varkappa} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}}\right)^{\varkappa} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)$ (76) – Solicitarea cu tensiuni normale şi tangenţiale – cu frecvenţă foarte mare: $D = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}}\right) + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)$ (76.1) – Solicitarea cu tensiuni normale – cu frecvenţă foarte mare, iar cu tensiuni tangenţiale – cu frecvenţă foarte mică: $D = \frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}}\right)^{\varkappa} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)$ (76.2) – Solicitarea cu tensiuni normale cu frecvenţă foarte mică, iar cu tensiuni tangenţiale – cu frecvenţă foarte mare: $D = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,cr}}\right)^{\varkappa} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \frac{N_\tau}{N_{\tau,cr}} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^{1}{}^{b+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)$ (76.3)	

* – Solicitare *lentă* sau cu *frecvenţă mică*: durata t a creşterii tensiunii de la σ_m la σ_{max} este mai mare, cel puţin egală, cu de trei ori perioada de vibraţie proprie, T, a structurii considerate; $t \geq 3T$.
– Solicitare cu *frecvenţă foarte mare* sau *prin şoc*: $t \leq 0{,}5\ T$.
– Solicitare *rapidă* sau cu *frecvenţă medie*: $0{,}5\ T < t < 3\ T$. În acest caz, termenii N/N_{cr} se ridică la puterea $(1 + x)/2$ [11].

A. Cazul aceluiaşi coeficient de siguranţă pentru toate solicitările

Coeficientul de siguranţă faţă de degradarea critică se calculează cu relaţia:

$$c_D = \sqrt[\gamma]{\frac{D_{cr}}{D}} \qquad (77)$$

în care γ este media aritmetică a exponenţilor termenilor din expresia degradării efective, D.

B. Cazul coeficienţilor de siguranţă diferiţi

Cu notaţiile pentru rezistenţele admisibile utilizate la pct. 5.1.4. B, se scrie valoarea degradării în raport cu starea admisibilă, notată cu D^*, înlocuind numitorii din relaţiile (64,) (68), (71), (73), (74) ÷ (76) cu valorile admisibile corespunzătoare.

În loc de $N_{\sigma,cr}$ şi $N_{\tau,cr}$ se introduce, respectiv:

$$N_{\sigma,ad} = \frac{N_{\sigma,cr}}{c_{N\sigma}} \text{ şi: } \quad N_{\tau,ad} = \frac{N_{\tau,cr}}{c_{N\tau}}, \qquad (78)$$

în care $c_{N\sigma}$ şi $c_{N\tau}$ sînt coeficienţii de siguranţă faţă de numărul ciclurilor de solicitare pînă la rupere.

Valorile pentru $c_{N\sigma}$ şi $c_{N\tau}$ depind de importanţa piesei în ansamblul din care aceasta face parte, precum şi de domeniul tehnicii căruia îi este destinată. De exemplu, pentru industria nucleară şi pentru aeronautică, în prezent se admite $c_N = 20$, pe cînd pentru alte domenii se poate admite $c_N = 10$[11]. În general, se poate accepta $c_N = c_{N\sigma} = c_{N\tau}$.

Condiţia de admisibilitate a stării de solicitare se scrie sub forma:

$$D^* \leqslant D_{ad}, \qquad (79)$$

unde $D_{ad} = 0{,}6—1{,}0$ este degradarea totală admisibilă.

De exemplu, din relaţia (76) se obţine următoarea relaţie pentru degradarea totală raportată la stările admisibile, definite prin relaţiile (78) şi cele ce urmează:

$$D^* = \left(\frac{N_\sigma}{N_{\sigma,ad}}\right)^\varkappa + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{ad}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,ad}}\right)^\varkappa + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,ad}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right), \qquad (80)$$

în care: $\sigma_{ad} = \frac{\sigma_c}{c_{c\sigma}}$ şi $\tau_{ad} = \frac{\tau_c}{c_{c,\tau}}$, iar $c_{c\sigma}$ şi $c_{c\tau}$ sînt coeficienţi de siguranţă faţă de limita de curgere corespunzătoare.

Aplicaţii

1. O piesă pentru o maşină dintr-o hală industrială, se comportă liniar-elastic sub limita de curgere, avînd caracteristicile mecanice înscrise în tabelul 3. Ea este supusă unor solicitări variabile, caracterizate prin $N_\tau = 0{,}5\ N_\sigma$, precum şi prin:

$$\sigma_{max} = 300 \text{ MPa}; \quad \sigma_{min} = -110 \text{ MPa};$$

$$\tau_{max} = 180 \text{ MPa şi } \tau_{min} = 0.$$

Tensiunile normale se aplică cu frecvenţă foarte mare (durata creşterii tensiunii de la σ_m la σ_{max} este mai mică decît jumătate din perioada de vibraţie proprie a piesei), iar tensiunile tangenţiale — cu frecvenţă relativ mică (durata creşterii tensiunii de la τ_m la τ_{max} este mai mare decît de trei ori perioada de vibraţie proprie a piesei). Ca urmare, solicitarea variabilă cu tensiuni normale are caracterul unei solicitări prin şoc, caz în care $1/a = 0$, iar solicitarea cu tensiuni tangenţiale are caracterul unei solicitări statice, caz în care $1/b \neq 0$. Comportarea sub limita de curgere fiind liniar-elastică, $b = 1$.

Cu cele de mai sus se calculează:

$$\sigma_m = 0{,}5(\sigma_{max} + \sigma_{min}) = 95\text{MPa};$$

$$\sigma_a = 0{,}5(\sigma_{max} - \sigma_{min}) = 205\text{MPa};$$

$$\tau_m = 0{,}5(\tau_{max} + \tau_{min}) = 90\text{MPa}$$

$$\tau_a = 0{,}5(\tau_{max} - \tau_{min}) = 90\text{MPa}$$

Se constată că $\sigma_m < \sigma_c$; $\tau_m < \tau_c$; $\sigma_c < \sigma_{max} < \sigma_r$ şi $\tau_c < \tau_{max} < \tau_r$.

Numărul ciclurilor de solicitare pînă la rupere se calculează cu o relaţie de tipul (76.2).

a. *Cazul coeficienţilor de siguranţă diferiţi pentru fiecare tip de solicitare.*

Cu $c_{c\sigma} = 1{,}5$, $c_{c\tau} = 1{,}2$ şi $c_N = 10$, se obţine,

$$\sigma_{ad} = \frac{\sigma_c}{c_{c\sigma}} = \frac{270}{1{,}5} = 180 \text{ MPa};$$

$$\tau_{ad} = \frac{\tau_c}{c_{c\tau}} = \frac{165}{1{,}2} = 137{,}5 \text{ MPa};$$

$$N_{\sigma,ad} = N_{\tau,ad} = \frac{N_{cr}}{c_N} = \frac{10^7}{10} = 10^6 \text{ cicluri.}$$

Comportarea materialului sub limita de curgere fiind liniar-elastică, exponenţii $a = b = 1$. Cu aceasta relaţia (76.2), transcrisă pentru degradarea totală în raport cu starea admisibilă, sau relaţia (80) adoptată cazului în discuţie, devine:

$$D^* = \left(\frac{N}{N_{\sigma,ad}}\right) + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{ad}}\right)^2 + \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,ad}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{ad}}\right)^2,$$

Tabelul 3

σ_r, MPa	τ_r, MPa	σ_c, MPa	τ_c, MPa	$N_{\sigma,\ cr}$ cicluri	$N_{\tau,\ cr}$ cicluri	σ_{-1}, MPa	τ_{-1}, MPa	$D_{cr} = D_{ad}$	$\varkappa$ (solicitări lente)
460	268	270	165	10^7	10^7	200	110	0,9	2

în care $N_\tau = 0{,}5\ N_\sigma$.

Din cele ce preced, după înlocuiri, cu condiția $D^* = D_{ad} = 0{,}9$, se obține:

$$0{,}9 = \left(\frac{N_\sigma}{10^6}\right) + \left(\frac{95}{180}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5 \cdot N_\sigma}{10^6}\right)^2 + \left(\frac{90}{137{,}5}\right)^2,$$

de unde rezultă:

$$0{,}25 \cdot N_\sigma^2 + 10^6 \cdot N_\sigma - 0{,}193 \cdot 10^{12} = 0.$$

Se obțin $N_\sigma = N'_{\sigma,ad} = 4{,}768 \cdot 10^4$ cicluri maximum admisibile.

b. Cazul aceluiași coeficient de siguranță pentru toate solitările

Dacă se admite că N_σ este egal cu valoarea obținută la punctul precedent ($N_\sigma = 4{,}768 \cdot 10^4$ cicluri), din relația (76.2) se obține:

$$D = \left(\frac{4{,}768 \cdot 10^4}{10^7}\right) + \left(\frac{95}{270}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5 \cdot 4{,}768 \cdot 10^4}{10^7}\right)^2 + \left(\frac{90}{165}\right)^2 = 0{,}42607.$$

Din relația (77) rezultă, deci:

$$c_D = \left(\frac{0{,}9}{0{,}42607}\right)^{\frac{1}{1{,}75}} = 1{,}533,$$

ceea ce orientează asupra valorii coeficientului de siguranță total.

În continuare, pentru determinarea numărului maxim admisibil de cicluri de solicitare, în cazul aceluiași coeficient de siguranță, ales — conform celor redate — de exemplu $c_D = 1{,}53$, se utilizează relația (76.2), din care se obține:

$$\left(\frac{N_\sigma}{10^7}\right) + \left(\frac{95}{270}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5\ N_\sigma}{10^7}\right)^2 + \left(\frac{90}{165}\right)^2 = 0{,}4276$$

în care, conform relației (77), s-a înlocuit:

$$D = \frac{D_{cr}}{c_D^\gamma} = \frac{0{,}9}{1{,}53^{1{,}75}} = 0{,}4276,$$

unde $\gamma = \frac{1}{4}(1 + 2 + 2 + 2) = 1{,}75.$

După rezolvarea ecuației de mai sus, s-a obținut $N_\sigma = N''_{\sigma,ad} = 6{,}27 \cdot 10^4$ cicluri admisibile în condițiile solicitării variabile expuse mai sus și cu $c_D \approx 1{,}53$.

Observație

O diferență mică între cei doi coeficienți de siguranță (aici $c_D = 1{,}53$ față de 1,533 calculat cu datele de la punctul precedent) a dus la o diferență relativ mare ($\Delta N_{\sigma,ad} = N''_{\sigma,ad} - N'_{\sigma,ad} = 1{,}502 \cdot 10^4$) între rezultate, deoarece N_σ este un număr mare. Rezultă că alegerea valorii coeficientului c_D este foarte importantă și greu de stabilit cu precizie. Din acest motiv se recomandă, pentru determinarea numărului ciclurilor de solicitare admisibile, să se recurgă la relațiile corespunzătoare alegerii unor coeficienți de siguranță diferiți pentru fiecare tip de solicitare.

recenzii

Gy. MATOLCSY, M. NADASY, V. ANDRISKA, Pesticide Chemistry. **Chimia pesticidelor**. Ed. Akademiai Kiadó, Budapesta 1988, 808 pag.

Avînd în vedere aportul economic important adus de utilizarea pesticidelor în agricultură, ca și dezvoltarea rapidă în cadrul acestui domeniu, lucrarea recenzată se înscrie pe linia sistematizării și clarificării unor probleme legate de chimia pesticidelor. Spre deosebire de alte lucrări care tratează același subiect, autorii nu și-au propus o abordare enciclopedică a tematicii, referindu-se, în special, la compușii importanți din punct de vedere practic, la unii compuși noi cu o posibilă importanță practică în viitor, sau care reprezintă rezultatul unor studii sau tendințe interesante. Cu excepția problemelor legate de analiza pesticidelor, lucrarea constituie o vedere de ansamblu a tuturor aspectelor chimice legate de protecția plantelor, inclusiv a celor biochimice.

La prezentarea compușilor individuali, s-a avut în vedere: un scurt istoric, metode de obținere, proprietăți chimice și biochimice importante, explicarea relațiilor structură chimică — activitate biologică, metabolism, domenii de aplicare, probleme legate de toxicologie și protecția mediului înconjurător. Datele sînt prezentate în ordine cronologică, fapt care conduce la înțelegerea unor tendințe privind direcțiile de dezvoltare în acest domeniu.

Materialul este organizat în 6 capitole, reprezentînd clasele cele mai importante de compuși folosiți pentru protecția plantelor, insecticidele, fungicidele, și erbicidele avînd ponderea cea mai mare. Astfel, primul capitol intitulat „Agenți pentru combaterea insectelor" cuprinde, atît insecticidele convenționale, cît și alte substanțe cu acțiune specifică de combatere. Dintre insecticidele convenționale cu acțiune în special asupra sistemului nervos al insectelor, un loc important îl ocupă compușii clorurați, organo-fosforici și carbamici, iar dintre agenții cu acțiune specifică, cele mai importante categorii sînt regulatorii de creștere, chemosterilizanții, feromonii și agenții „antifeeding".

Capitolul referitor la fungicide este, de asemenea, foarte amplu, fiind descrise, în același mod, pe clase de compuși, tipurile cele mai importante de fungicide folosite în practica agricolă.

În cadrul celui mai cuprinzător capitol „Erbicide" sînt, prezentați compuși din 24 de clase, evidențiindu-se modul de acțiune, eficacitatea și selectivitatea acestora, explicarea fenomenelor de rezistență, metabolizarea de către plante și degradarea în sol.

Capitolele referitoare la acaricide, nematocide și rodenticide sînt mai restrînse ca arie, conținînd cei mai reprezentativi compuși din aceste clase.

Materialul este bogat și bine sistematizat, lucrarea fiind utilă specialiștilor din domeniul pesticidelor, din cercetare și producție, cadrelor didactice și studenților din învățămîntul superior.

DOINA CARAVANIEZ

MARIA CIUGUDEANU
MARIA GOCAN
ZOE ANCA
MARIANA BOTOC
MIOARA GABOR
ANTON BUZAŞ

Evaluarea toxicităţii butanolului în vederea fundamentării ştiinţifice a concentraţiei maxime admisibile

C Z: 547.264:615.9

Lucrarea prezintă principalele rezultate şi concluzii ale unui studiu toxicologic experimental pe şobolani, iepuri şi vieţuitoare acvatice, care a avut drept scop caracterizarea butanolului din punct de vedere toxicologic şi fundamentarea ştiinţifică a concentraţiilor admise în aerul locurilor de muncă şi pentru apele de suprafaţă. În urma investigaţiilor anatomo-patologice şi biochimice efectuate, autorii propun concentraţiile maxime admisibile de butanol: 100 mg/m³ pentru mediul industrial şi de 8,0 mg/l pentru apele de suprafaţă.

The paper presents the main results and the conclusions of an experimental toxicological study, on rats, rabbits and water animals. The study aims at the toxicological characterization of the butanol and at the scientifical determination of the permissible concentrations in the working environment and in the surface waters. As a result of the anatomical-pathological and biochemical investigations, the authors present the maximal permissible butanol concentrations: 100 mg/m³ for the industrial environment and 8.0 mg/L for surface waters.

В работе приводятся основные результаты и выводы экспериментального токсикологического исследования на крысах, кроликах и живущих в воде существах, целью которого было охарактеризовать бутанол с токсикологической точки зрения, научно обосновать максимально допустимые концентрации в воздухе рабочих помещений и в поверхностных водах. Вследствие проведенных анатомо-патологических и биохимических исследований авторы предлагают следующие максимально допустимые концентрации бутанола: 100 мг/м³ в промышленной атмосфере и 8,0 мг/л в поверхностных водах.

Poluarea mediului industrial cu diferiţi agenţi chimici reprezintă un pericol permanent, ceea ce îi determină pe specialişti să efectueze studii toxicologice care să contribuie la cunoaşterea şi prevenirea efectelor nocive, la delimitarea pragului de toxicitate, precum şi la recomandarea concentraţiilor inofensive pentru organismele vii.

Această lucrare prezintă principalele rezultate şi concluzii ale unui studiu toxicologic experimental, care a avut drept scop caracterizarea butanolului din punct de vedere toxicologic şi fundamentarea ştiinţifică a concentraţiilor admise în aerul locurilor de muncă şi pentru apele de suprafaţă.

1. Utilizarea şi structura fizico-chimică a butanolului. Concentraţii maxime

Butanolul, prin calităţile sale solvante, se utilizează într-o serie de industrii: a pielii sintetice, a cauciucului, textilă, farmeceutică, la fabricarea lacurilor, vopselelor, răşinilor, fungicidelor şi insecticidelor. Se prezintă sub forma a patru izomeri: alcoolul *n*-butilic (butanol-1), secundar butilic (butanol-2), izobutilic (metilpropanol-1), şi terţiar butilic (metilpropanol-2). Mai des utilizat şi, totodată, studiat experimental de către autori a fost alcoolul *n*-butilic. Cîteva dintre proprietăţile fizico-chimice ale butanolului sînt prezentate în tabelul 1.

Normele republicane de protecţia muncii (1975) prevăd pentru butanol o concentraţie maximă admisibilă la locul de muncă de 300 mg/m³ şi o concentraţie medie de 200 mg/m³.

În continuare sînt citate cîteva date publicate în diferite ţări referitoare la concentraţiile maxime admisibile pentru butanol [1—4]:

R. F. Germania:	1982	300 mg/m³
	1987	300 mg/m³
Suedia:	1974	150 mg/m³
Franţa:	1978	300 mg/m³
	1983	150 mg/m³
S.U.A.:	1973	300 mg/m³
	1983	150 mg/m³
U.R.S.S.:	1983	10 mg/m³
Anglia:	100 p.p.m.	(300 mg/m³)

2. Toxicitatea acută a butanolului în administrare unică

a. Date privind toxicitatea acută a butanolului administrat pe cale orală la şobolani au fost publi-

Biolog MARIA CIUGUDEANU, biolog MARIA GOCAN, dr. biolog ZOE ANCA, biolog MARIANA BOTOC şi biolog MIOARA GABOR, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică, Cluj-Napoca.
Ing. ANTON BUZAŞ, Institutul de Cercetări, Produse Auxiliare Organice — Bucureşti.

Tabelul 1

PROPRIETĂŢI FIZICO-CHIMICE ALE BUTANOLULUI

Formula	C_4H_9OH	Solubilitatea în apă	Parţial solubil
Greutate moleculară	74,12	Presiune de vapori, mm/Hg	4,39 (20°C)
Punct de topire	−88,9	Presiune de vapori în aer	2,55
Punct de fierbere	117,7		
Densitate, g/ml	0,809	Punct de aprindere, °C	29

cate într-o lucrare anterioară [5]. Mărimea DL_{50} obţinută de noi (3 829—3 831 mg/kg corp) situează butanolul în categoria compuşilor moderat toxici (500—5 000 mg/kg). Studii histopatologice au evidenţiat modificări de structură ale rinichilor, ficatului şi inimii.

b. Testarea gradului de iritabilitate oculară s-a efectuat prin administrarea butanolului în doză unică în sacul conjunctival al ochiului de iepure. Conform metodologiei aplicate [6, 7], rezultatele obţinute au permis clasarea butanolului în categoria compuşilor foarte iritanţi (date publicate) [8]. Evaluarea gradului de iritabilitate cutanată s-a efectuat prin aplicarea compusului în doză unică pe pielea de iepure proaspăt depilată. Consemnarea leziunilor eritomatoase şi edematoase la 24, 48 şi 72 h au situat butanolul în grupul compuşilor uşor iritanţi [8].

3. Toxicitatea subacută prin administrarea repetată de butanol

S-a investigat toxicitatea unor doze subletale de butanol (36,3 şi 218 mg/kg corp), administrate zilnic la şobolani masculi timp de o lună. Administrarea butanolului s-a făcut în lapte, dimineaţa înainte de-a se da hrana. Animalele au fost cîntărite săptămînal şi dozele recalculate pe măsura sporului în greutate realizat. S-au luat în studiu următorii parametri biotoxicologici: greutatea umedă (prin simplă cîntărire) a ficatului, rinichilor, inimii şi splinei, raportate la greutatea corporală, activitatea fosfatazei alcaline şi a pseudocolinesterazei serice cu Ki-turi enzimatice (I.M.F. — Cluj-Napoca), activitatea acetilcolinesterazei din sînge, cerebel, emisfere şi trunchi cerebral, după metoda indicată în [9]. Transaminazele GOT (glutamicoxalacetică) şi GPT (glutamicpiruvică), serice şi hepatice, după [10], conţinutul de peroxizi lipidici hepatici, prin metoda colorimetrică cu acid tiobarbituric [11]; indicatori hematologici: hematocritul şi hemoglobina după [12]; studiul anatomo - patologic al ficatului, rinichiului şi miocardului prin examinarea la microscopul optic, după coloraţia preparatelor cu hematoxilină şi eozină; testarea potenţialului mutagen prin teste de scurtă durată (testul Ames) [13], studiul efectului diferitelor concentraţii (diluţii) în apă ale butanolului, asupra vieţuitoarelor acvatice (mormoloci de broască).

Rezultatele obţinute au fost calculate statistic prin testul „*t*" Student. S-a considerat ca semnificaţie statistică valorile la un $p \leqslant 0{,}05$.

4. Rezultate şi discuţii

Datele obţinute au evidenţiat o scădere semnificativă faţă de martor a greutăţii ficatului şi inimii (fig. 1). Examenul histopatologic a consemnat modificări de aspect granulo-vacuolare al hepatocitelor şi leziuni distrofice miocardice cu un contur şters al miofibrilelor. Aceste modificări ale organelor interne, corelate cu scăderea în greutate a animalelor tratate cu butanol, timp de 4 săptămîni, arată că acest compus intervine şi influenţează metabolismul organelor ce participă la neutralizarea lui.

Activitatea fosfatazei alcaline serice exemplificată în figura 2 prezintă o creştere semnificativă faţă de martor, la animalele tratate cu 218 mg/kg butanol. Creşterea în ser este asociată cu obstrucţie biliară şi mai puţin poate fi pusă pe seama unei creşteri a sintezei în os, intestin, rinichi etc. Variaţiile serice ale fosfatazei alcaline, comparativ cu martorul, arată posibilitatea implicării butanolului în procesele de eliminare şi sinteză a acestei enzime.

Pseudocolinesteraza serică, un indicator al funcţiei proteosintetice a ficatului, este o enzimă secretată activ în plasmă de către ficat. O uşoară creştere enzimatică este evidentă la animalele tratate cu 36,3 mg/kg (fig. 2). Paralel cu creşterea dozei de butanol (218 mg/kg), s-a constatat o scădere a activităţii enzimei, fenomen evident în diferite intoxicaţii cu insuficienţe şi dereglări hepatice.

Transaminaza glutamicoxalacetică (GOT) şi transaminaza glutamicpiruvică (GPT) prezintă în ser valori semnificative crescute, comparativ cu martorul, la animalele tratate cu 218 mg/kg butanol (fig. 2). Transaminaza glutamicpiruvică, enzimă cu localizare hialoplasmatică, permite decelarea precoce a modificărilor de permeabilitate ale peretelui celular, atingînd valorile cele mai mari în procesele de citoliză hepatică. Creşterea transaminazei glutamicoxalacetice, enzimă cu dublă localizare (citoplasmatică şi mitocondrială), indică o afectare hepatică mai profundă, eliminarea ei privind atît membranele celulare, cît şi mitocondriale, avînd multiple efecte negative asupra proceselor biochimice derulate la aceste niveluri.

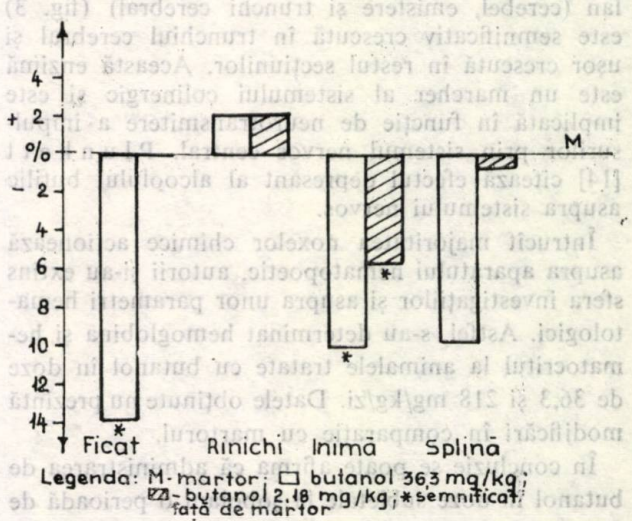


Fig. 1. Modificări în greutatea organelor interne, la şobolani trataţi cu butanol.

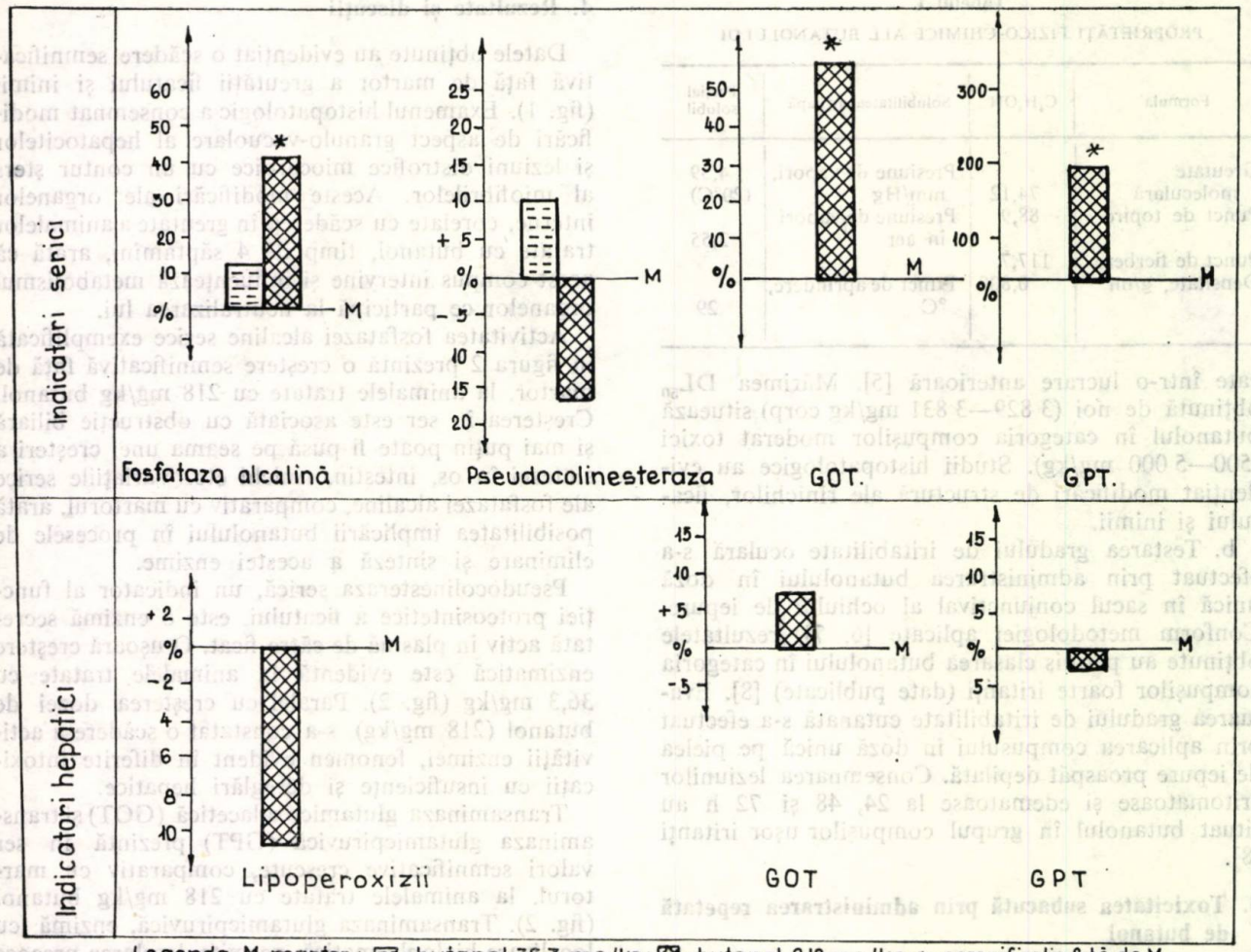


Fig. 2. Variațiile procentuale ale unor indicatori biochimici după administrarea de butanol.

Lipoperoxizi tisulari hepatici (fig. 2) au fost găsiți sub valoarea martorului la animalele tratate cu 218 mg/kg butanol. Acest fapt poate fi pus pe seama unor leziuni la nivelul membranelor și arganitelor celulare (distrucție celulară).

Activitatea acetilcolinesterazei din creier de șobolan (cerebel, emisfere și trunchi cerebral) (fig. 3) este semnificativ crescută în trunchiul cerebral și ușor crescută în restul secțiunilor. Această enzimă este un marcher al sistemului colinergic și este implicată în funcție de neurotransmitere a impulsurilor prin sistemul nervos central. P l u n k e t t [14] citează efectul depresant al alcoolului butilic asupra sistemului nervos.

Întrucît majoritatea noxelor chimice acționează asupra aparatului hematopoetic, autorii și-au extins sfera investigațiilor și asupra unor parametri hematologici. Astfel, s-au determinat hemoglobina și hematocritul la animalele tratate cu butanol în doze de 36,3 și 218 mg/kg/zi. Datele obținute nu prezintă modificări în comparație cu martorul.

În concluzie se poate afirma că administrarea de butanol în doze subletale la șobolani o perioadă de 4 săptămîni induce o serie de leziuni pathobiochimice la diferite niveluri celulare, ceea ce relevă atît o

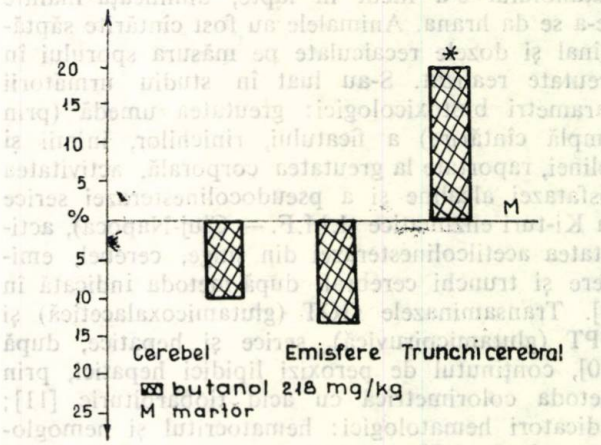


Fig. 3. Activitatea acetilcolinesterazei la animalele tratate cu butanol.

afectare hepatică, cît și posibilitatea apariției unor efecte toxice la nivelul sistemului nervos central.

5. Studiul potențialului mutagen prin teste de scurtă durată

Avîndu-se în vedere rolul multor substanțe chimice în inducerea cancerului, caracterizarea toxicologică a unei substanțe obligă în prezent și la inves-

Tabelul 2

EFECTUL DIFERITELOR DILUȚII DE BUTANOL ASUPRA VIEȚUITOARELOR ACVATICE

Diluții, v/v în 100 ml H_2O	p.p.m.	pH	Mormoloci/ lot	Mortalitate								
				3''	5''	8'	350 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h
1 : 100	10 000	6	10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—
88 : 1 000	8 000	6	10	10/10	—	—	—	—	—	—	—	—
5 : 1 000	5 000	6	10	—	10/10	—	—	—	—	—	—	—
3 : 1 000	3 000	6	10	—	—	10/10	—	—	—	—	—	—
2 : 1 000	2 000	6	10	—	—	—	10/10	—	—	—	—	—
1 : 1 000	1 000	6	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8 : 10 000	800	6	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5 : 10 000	500	6	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Martor			10	0	0	0	0	0	0	0	0	0

tigarea unui eventual efect mutagen. Pentru testarea mutagenității butanolului s-a folosit testul Screening cu *Salmonella typhimurium*, lansat de A m e s [13], testul fără activare metabolică. Rezultatele obținute de autori sînt în acord cu datele din literatură [15, 16], care arată că butanolul testat cu întregul set de tulpini de *Salmonella* (TA, 100, TA 1535, TA 11535, TA 98) nu manifestă valențe mutagene.

6. Studiul efectelor diferitelor concentrații (diluții) în apă ale butanolului, asupra viețuitoarelor acvatice

Experiențele au fost efectuate pe mormoloci de broască la trei săptămîni după eclozare. Pentru stabilirea toxicității s-au efectuat diferite diluții de butanol în apă, unde au fost repartizați cîte 10 mormoloci pentru fiecare 10. Martorii au fost ținuți în apă de robinet. S-a urmărit și s-a notat mortalitatea, începînd cu primul minut de la introducerea mormolocilor în diluții pînă la 120 h, timp în care animalele nu au primit hrană. După 5 zile, supraviețuitorii au fost scoși din diluțiile repective, trecuți în apă de robinet și urmăriți în continuare o perioadă de 5—10 zile. Rezultatele obținute pe mormoloci sînt prezentate în tabelul 2.

Din tabel reiese că pragul de toxicitate a butanolului pentru mormoloci este de 1 000 p.p.m.

Rezultatele obținute în modelele experimentale prezentate în această lucrare, supuse unor relații matematice, au condus la elaborarea de concentrații maxime atît pentru apele de suprafață, cît și pentru aerul zonelor de muncă.

7. Concluzii

a. Pe baza rezultatelor obținute în experiment acut (valoarea DL_{50} = 3 829—3 831 mg/kg corp), reiese că butanolul se situează în categoria substanțelor moderat toxice (500—5 000 mg/kg).

b. Indicele de iritație cutanată primară obținut permite gruparea butanolului în categoria compușilor „ușor iritanți". Testarea gradului de iritație oculară clasează butanolul în grupul substanțelor foarte iritante.

c. Alterările biochimice consemnate după administrarea repetată de butanol, reflectate prin modificări în activitatea unor enzime ca transaminazele serice, fosfataza alcalină serică, semnalează o suferință hepatică.

d. Afectarea activității acetilcolinesterazei atenționează asupra unor posibile efecte toxice ale butanolului la nivelul sistemului de transmisie neurocolinergic.

e. Bazîndu-ne pe datele studiului experimental, conform metodologiei abordate, se propune pentru butanol o concentrație maximă provizorie în aerul locurilor de muncă de 100 mg/m³, iar pentru apele de suprafață, o concentrație de 8 mg/l apă.

Bibliografie

1. * * * Fische toxicologique no 80. Alcool butilique, I.N.R.S., Paris, 1974.
2. * * * Norme republicane de protecția muncii, Min. Muncii — Sănătății, 1975.
3. * * * Maximum Concentrations at be Workplace and Biological Tolerance Values for Working Materials, Commission for Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area, Report No XVIII, 1982.
4. IZMEROV, N. F., SANOTSKY I. V. și SIDOROV K. K., Toxicometribo parameters of industrial toxic chemicals under single exposure I.R.P.T.C. United Nations Environment Programme. Centre of International Projects G.K.N.T., Moscova 1982.
5. CIUGUDEANU, M., GAROR, S., GOCAN, M., IVĂNESCU, G. și BUZAȘ, A., Rev. Chim., (București), 36, nr. 7, 1985, p. 667.
6. GUILLOT, J. P., GONNET, J. F., CLEMENT, C., CAILLARD, L. și TRUHAUT, R., Fd. Chem. Toxic,. 20, 1982, p. 573.
7. GUILLOT, J. P., GONNET, J. P., CLEMENT, C., CAILLARD, L. și TRUHAUT, R., Fd. Chem. Toxic., 20, 1982. p. 563.
8. CIUGUDEANU, M., GABOR, S. și BUZAȘ, A., Igiena, 1, 1986, p. 63.
9. TRUHAUST, R. și VERAIN, H., Biol. Chem., 22, nr. 3—4, 1964, p. 414.
10. FAUVERT, R. „Tehnique moderne de laboratoire", ed. III, Ed. Masson, Paris, 1962, p. 171.
11. MASUGI, F., NAKAMURA, T. și INTERNAT., J. Vit. Nutr. Res., 46, 1976, p. 187.
12. MANTA, I., CUCUIANU, M., BENGA, G. și HODÎRNĂU, A., „Metode în biochimie", Ed. Dacia, 1976.
13. AMES, B. N., MC. CANN., J. și YAMASAKI, E., Mut. Res., 31, 1975, p. 347.
14. PLUNKETT, E. R., „Handbook of Industrial Toxicology, Chemical Publishing Co., I.N.C., New York, 1976, p. 70.
15. MC CANN, J., SPRINGAM, E. N., KOBON, J. și AMES, B. N., Proc. Nat. Acad. Sci., S.U.A., 72, nr. 3, 1975, p. 979.
16. MC CANN, J , CHEI, E., YAMASAKI, E. și AMES, B. N., Proc. Nat. Acad. Sci., S.U.A., 72, nr. 12, 1975, p. 5 135.
17. QUINOT, E., MONCELON, B. și MILLARD, M., Chaiers de notes documentaires, nr. 97, 4-Trimestre, J.N.R.S., Paris, 1978.

Intrat în redacție: 26.IX.1988

VASILE PRĂVARIU

Studiu comparativ privind eficienţa diferitelor sisteme de rezemare la rezervoare orizontale de mare capacitate

C.Z.: 66.023.2.

Se prezintă modul de calcul al zonei de reazem pentru rezervoare orizontale sprijinite pe şei sau stîlpi, avînd sau nu, elemente interioare de întărire şi rigidizare. Se exemplifică modul de calcul pentru un rezervor orizontal de 225 m³. Se fac referiri asupra eficienţei economice şi funcţionale a sistemelor prezentate.

The calculation means of the suspension area for horizontal tanks leaning on saddles and pegs, with or without inner strengthening and curing elements are presented. A calculation example is given for a horizontal tank of 225 m³. The economic and operating efficiency of the presented systems are discussed.

Описан способ расчета опорной зоны для горизонтальных резервуаров, подпираемых седлами или столбами, имеющих, или не имеющих, внутренние элементы для укрепления или увеличения жесткости. Приводится пример расчета горизонтального резервуара емкостью 225 м³. Отмечается экономическая и функциональная эффективность рассмотренных систем.

Conform uzanţelor de proiectare, rezervoarele orizontale se sprijină pe două şei, dintre care una constituie reazemul fix, iar cea de-a doua reazemul mobil. Pentru asigurarea preluării eforturilor locale din zona de rezemare, rezervoarele se întăresc în interior cu inele, sau, în cazul eforturilor mari de încovoiere, cu inele şi bare de rigidizare dispuse triunghiular (fig. 1), sau, mai rar, în cruce. În afară de rezemarea obişnuită pe şei, se poate concepe o rezemare pe stîlpi laterali, cu axul tangent la mantaua rezervorului sau pe elemente tot de tip şa, de care, însă, solidarizarea rezervorului se face prin intermediul unor chingi preîntinse.

În acest articol se tratează problema calculului elementelor din zona de rezemare pentru cazul rezemării pe şei cu inele de întărire, cu inele şi bare de rigidizare, precum şi pentru cazul rezemării pe stîlpi, evidenţiindu-se, pentru cazurile respective, aspecte de eficienţă economică şi funcţională. Prinderea rezervoarelor prin intermediul chingilor a fost tratată în cadrul unui alt articol [4], deci nu va fi abordată în acest studiu în prezentul articol. De asemenea, nu va fi abordată problema calculului rezervorului în afara zonei de rezemare, problema fiind cunoscută şi comună oricărui tip de reazem.

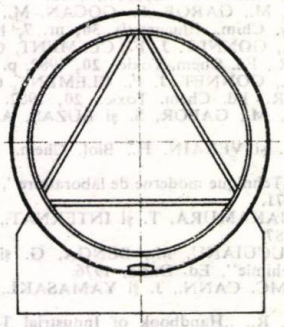


Fig. 1

Ing. VASILE PRĂVARIU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Filiala Sibiu.

I. Calculul inelelor de întărire din zona de reazem. Momente de ovalizare

Conform [1], calculul se conduce în trei etape, şi anume:

a. Se calculează momentele de ovalizare care apar pe porţiunea de deasupra reazemelor provenind din încărcarea cu greutate proprie şi sarcina lichidului. Se presupune că inelul este sprijinit liniar în lungul generatoarei de bază.

b. Etapa a doua se referă la determinarea momentelor de ovalizare sub acţiunea eforturilor tangenţiale/ml. N^{12} determinate la marginile adiacente reazemului.

Notînd $\eta = \frac{L}{2b}$,

unde L este lungimea rezervorului şi b — lăţimea reazemului, şi cu p încărcarea totală pe metru de rezervor şi presupunînd inelul rezemat pe generatoarea de bază, momentul, în Nm/b, într-o secţiune oarecare datorită eforturilor N^{12} va fi:

$$M(\alpha) = \frac{\Pr(\eta - 1)}{2\pi}\left[1 + \frac{1}{2}\cos\alpha - (\pi - \alpha)\sin\alpha\right] \quad (1)$$

c. Se determină influenţa rezemării reale, considerînd încărcarea totală aferentă unui reazem uniform distribuită în sens transversal.

1. *Calculul eforturilor.* Cum inelul va trebui să preia solicitările transmise de reazem pe întreaga lăţime, relaţiile din [1] stabilite pentru o lăţime unitară se vor înmulţi cu b.

— Etapa a

— Din greutatea proprie (fig. 2):

$$M(\alpha) = \mathrm{Co}\cdot g\cdot r^2\cdot b \quad (2)$$

$$\mathrm{Co} = \frac{1}{2}\cos\alpha - (\pi - \alpha)\sin\alpha + 1 \quad (3)$$

$$M(\alpha) = \left[\frac{1}{2}\cos\alpha - (\pi - \alpha)\sin\alpha + 1\right]\cdot gr^2\cdot b \quad (4)$$

— Datorită sarcinii din lichid:

$$M(\alpha) = \mathrm{Co}\,\frac{\gamma r^3}{2}\cdot b \quad (5)$$

în care:

α este unghiul la centru corespunzător punctului considerat avînd ca origine generatoarea inferioară a rezervorului;

γ — greutatea specifică/m³ a lichidului din rezervor;

g — greutatea/m² a mantalei rezervorului plus izolaţia termică şi accesoriile;

r — raza medie a mantalei rezervorului;

b — lăţimea reazemului;

$M(\alpha)$ — momentele de ovalizare în inel în punctele determinate prin unghiul α.

Pentru diferite unghiuri α, momentele de ovalizare datorită încărcării cu greutatea proprie şi sarcina lichidului sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

Încărcarea	$M_{(\alpha)}$ pentru $\alpha = 0$	$\alpha = \frac{\pi}{2}$	$\alpha = \pi$
Greutatea proprie	$1{,}5\ gr^2b$	$\left(1 - \frac{\pi}{2}\right)gr^2b$	$0{,}5\ gr^2b$
Sarcina din lichid	$1{,}5\,\frac{\gamma r^3}{2}b$	$\left(1 - \frac{\pi}{2}\right)\frac{\gamma r^3}{2}b$	$0{,}5\,\frac{\gamma r^3}{2}b$

— Etapa b

Conform relaţiei (1):

$$M(\alpha) = \frac{\Pr(\eta - 1)}{2}\left[1 + \frac{1}{2}\cos\alpha - (\pi - \alpha)\sin\alpha\right]\cdot b$$

Deoarece paranteza reprezintă coeficientul Co din cazul precedent, se notează:

$$\frac{\mathrm{Co}}{2\pi} = C$$

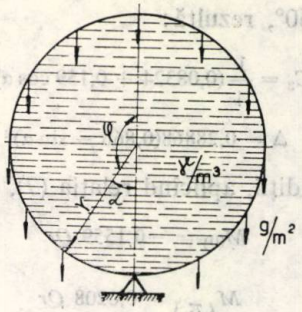


Fig. 2

În acest caz relaţia (1) devine:

$$M(\alpha) = C\,\Pr(\eta - 1)b$$

Pentru diverse unghiuri α, rezultă momentele din tabelul 2.

Tabelul 2

Unghiul α	$M_{(\alpha)}$
0	$0{,}2387\ p\cdot r\,(\eta - 1)\,b$
$\frac{\pi}{2}$	$-0{,}0909\ p\cdot r\,(\eta - 1)\,b$
π	$0{,}0796\ p\cdot r\,(\eta - 1)\,b$

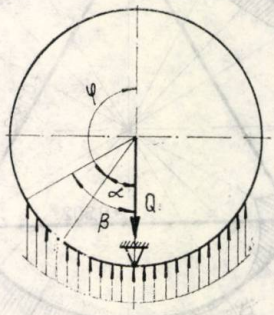


Fig. 3

Etapa c (fig. 3)

$$M(\alpha) = C_3\cdot Q\cdot r \quad (7)$$

$$C_3 = \frac{1}{4}\left[\frac{1}{\pi}\beta\sin\beta + \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{\beta}{\sin\beta} + \frac{3}{2\pi}\cos\beta - \frac{2}{\pi} + \frac{2}{3\pi}\sin^2\beta\cos\alpha\right] - \Delta$$

în care:

Q este sarcina totală pe un reazem;

β — unghiul la centru corespunzător marginii reazemului.

Se iau, de regulă, 60°:

$$\Delta = 0 \text{ dacă } \beta < \alpha < 2\pi - \beta \quad (8)$$

$$\Delta = \frac{1}{4\sin\beta}(\sin\beta - \sin\alpha)^2 \text{ — pe restul intervalului}$$

Pentru $\beta = 60°$, rezultă:

$$C_3 = \frac{1}{4}(0{,}08324 + 0{,}159 \cos \alpha) \qquad (9)$$

$$\Delta = 0{,}28868(0{,}866 - \sin \alpha)^2$$

În aceste condiţii, aplicînd relaţia (7), rezultă:

$$M_{(0)} = -0{,}1559\ Qr$$

$$M\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0{,}0208\ Qr$$

$$M_{(\pi)} = -0{,}019\ Qr$$

Momentele finale rezultă ca sumă a momentelor calculate în cele trei etape anterioare.

II. Calculul eforturilor în sisteme cu inele şi bare de rigidizare

Se porneşte de la un sistem de preluare a eforturilor din zona de reazem, conform celui din figura 1.

În conformitate cu [2], momentele şi forţele axiale au valorile adimensionale indicate în diagramele din figura 4.

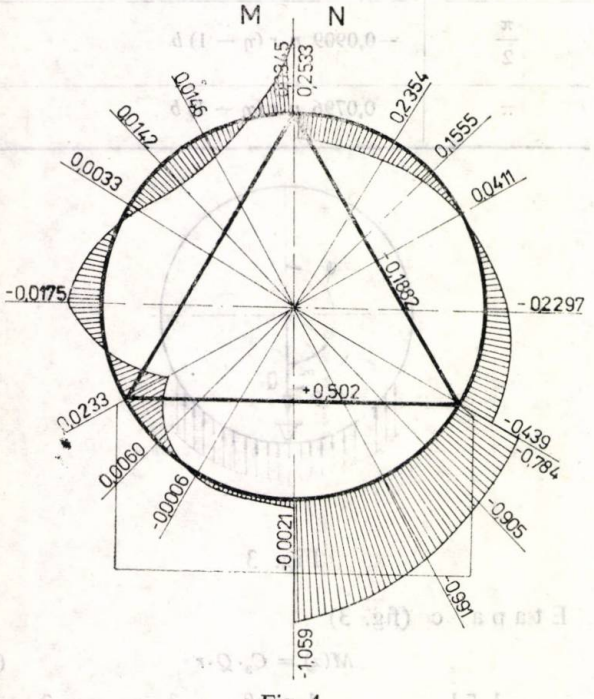


Fig. 4

Pentru a se obţine valorile efective ale eforturilor M şi N, valorile adimensionale se multiplică cu γLr^3, respectiv γLr^2, cînd se calculează la presiunea hidrostatică, şi cu $2gLr^2$, respectiv $2gLr$, pentru greutate proprie.

III. Calculul eforturilor în zona de reazem pentru rezervoare sprijinite pe stîlpi

Se consideră rezervorul sprijinit la fiecare reazem pe cîte doi stîlpi verticali, al căror ax este tangent la mantaua rezervorului (fig. 5).

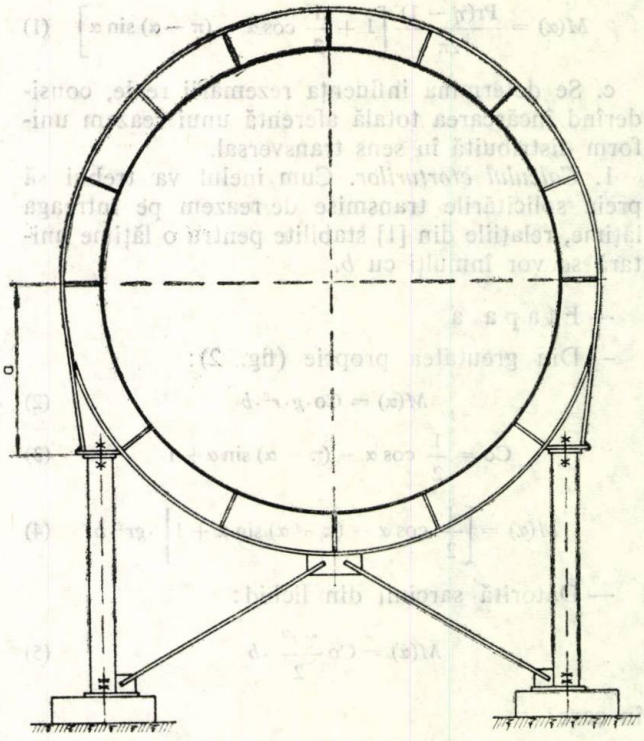


Fig. 5

La unul din reazeme stîlpii sînt dezvoltaţi în sens longitudinal, constituind reazemul fix, iar la celălalt reazem se prevăd stîlpi pendulari.

Pentru asigurarea stabilităţii transversale a sistemului se prevăd bare de contravîntuire între cele două perechi de stîlpi. Rezervorul este prevăzut în planul stîlpilor cu inele exterioare pentru preluarea eforturilor locale de încovoiere.

1.1. *Calculul eforturilor în inel*

Momentele, forţele axiale şi forţele tăietoare *(M, N, T)* din inel apar sub acţiunea eforturilor tangenţiale/ml N^{12}, determinate la marginile adiacente reazemului.

Se notează cu Q reacţiunea pe un reazem, respectiv cu $Q/2$ sarcina verticală aferentă unui stîlp.

Tensiunile tangenţiale din manta se calculează cu relaţia lui Juravski:

$$\tau_{12} = \frac{Q \cdot S}{b \cdot I}, \quad \text{de unde: } N^{12} = \tau_{12} \cdot t$$

unde :

S este momentul static al suprafeţei ce alunecă.
$b = 2\ t$;
t — grosimea mantalei;
I — momentul de inerţie al secţiunii inelare a rezervorului.

Pentru determinarea tensiunilor τ_{12}, se ia din secţiunea inelară un arc de cerc delimitat de unghiul 2φ (fig. 6). Poziţia centrului de greutate al arcului faţă de axa x—x care trece prin centrul cercului este:

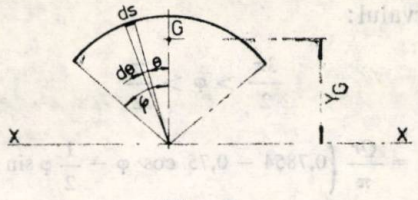


Fig. 6

$$y_G = \frac{2\cdot\int_0^{\varphi} r^2 t\cos\theta\, d\theta}{2\cdot\varphi\cdot r\cdot t} = \frac{r\sin\varphi}{\varphi}$$

De unde:

$$S = 2\cdot\varphi\cdot r\, t\cdot y_G = 2r^2 t\sin\varphi$$

iar:

$$\tau_{12} = \frac{Q\cdot S}{b\cdot I} = \frac{Q\cdot 2r^2 t\sin\varphi}{2t\cdot\pi\cdot r^3 t} = \frac{Q\sin\varphi}{\pi\cdot r\cdot t}$$

În fine:

$$N^{12} = \tau_{12}\cdot t = \frac{Q\sin\varphi}{\pi\cdot r} \qquad (10)$$

Calculul eforturilor în inel, datorită încărcării cu sarcinile N^{12}, se face ţinînd seamă că inelul ca element închis este de trei ori static nedeterminat. Avînd în vedere simetria faţă de axa y—y, efortul T în această axă este nul. Rămîn ca necunoscute în acest punct doar eforturile X_1 şi X_2 (fig. 7), care se vor determina prin metoda forţelor.

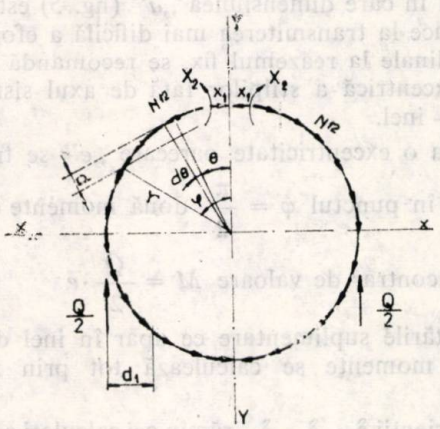


Fig. 7

Determinarea momentelor încovoietoare în inelul static determinat

Pe intervalul $\frac{\pi}{2} > \varphi > 0$; $2\pi > \varphi > 3\frac{\pi}{2}$

$$M^0_{(\varphi)} = \int_0^{\varphi} N^{12}\cdot d\cdot ds$$

$$N^{12} = \frac{Q\sin\theta}{\pi r}$$

$$ds = r\cdot d\theta$$

$$d = r\,[1 - \cos(\varphi - \theta)]$$

$$M^0_{(\varphi)} = \int_0^{\varphi} \frac{Q\sin\theta}{\pi r}\cdot r\,[1 - \cos(\varphi - \theta)]\cdot r\, d\theta \qquad (11)$$

$$M_{(\varphi)} = \frac{Qr}{\pi}\int_0^{\varphi} [\sin\theta - \sin\theta\,(\cos\varphi\cos\theta + \sin\varphi\sin\theta)]\cdot d\theta$$

După integrări şi simplificări rezultă:

$$M^0_{(\varphi)} = \frac{Qr}{\pi}\left(1 - \cos\varphi - \frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) \qquad (12)$$

Pe intervalul $\frac{3\pi}{2} > \varphi > \frac{\pi}{2}$

$$M^0_{(\varphi)} = \frac{Qr}{\pi}\left(1 - \cos\varphi - \frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) - \Delta \qquad (13)$$

unde:

$$\Delta = \frac{Q}{2}\cdot d_1$$

$$d_1 = r - r\sin\varphi$$

$$\Delta = \frac{Q}{2}\cdot r\,(1 - \sin\varphi)$$

Deci, pe intervalul amintit:

$$M^0_{(\varphi)} = \frac{Q\cdot r}{\pi}\left(1 - \cos\varphi - \frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) - \frac{Qr}{2}(1 - \sin\varphi) \qquad (14)$$

Momente unitare din $X_1 = 1$ şi $X_2 = 1$, respectiv m_1 şi m_2

$$m_1 = -1\,(r - r\cos\varphi) = -r\,(1 - \cos\varphi) \qquad (15)$$

$$m_2 = +1$$

Determinarea eforturilor efective X_1 şi X_2

Aplicînd metoda forţelor conform [3], eforturile X_1 şi X_2 se calculează prin rezolvarea sistemului de ecuaţii:

$$\begin{aligned} \delta_{11}X_1 + \delta_{12}X_2 + \delta_1 p &= 0 \\ \delta_{21}X_1 + \delta_{22}X_2 + \sigma_2 p &= 0 \end{aligned} \qquad (16)$$

unde:

δ_{ij} este deplasarea după direcţia necunoscutei i datorită forţei unitare j;

δ_{ip} — deplasarea după direcţia necunoscutei i datorită încărcărilor transmise de rezervor în inelul considerat.

Cu aceste notaţii rezultă:

$$\delta_{11} = \frac{1}{EI}\int_0^{\pi} m_1^2\, ds$$

$$\delta_{12} = \delta_{21} = \frac{1}{E\cdot I}\int_0^{\pi} m_1 m_2\, ds$$

$$\delta_{22} = \frac{1}{EI}\int_0^{\pi} m_2^2\, ds$$

$$\delta_{1p} = \frac{1}{EI}\int_0^{\pi} M^0_{\varphi} m_1\, da$$

$$\delta_{2p} = \frac{1}{EI}\int_0^{\pi} M^0_{\varphi} m_2\, ds$$

Termenul EI fiind constant și afectînd toți termenii, se simplifică din ecuații și se va elimina din calculele care urmează:

$$\delta_{11} = \int_0^{\pi} m_1^2\, ds = \int_0^{\pi} [-r(1-\cos\varphi)]^2\, r \cdot d\varphi =$$

$$= \int_0^{\pi} r^3 (1-\cos\varphi)^2\, d\varphi = 1{,}5\,\pi\, r^3$$

$$\delta_{22} = \int_0^{\pi} l^2 \cdot r \cdot d\varphi = \pi r$$

$$\delta_{12} = \int_0^{\pi} -r(1-\cos\varphi)\cdot l \cdot r \cdot d\varphi = -r^2 \int_0^{\pi} (1-\cos\varphi)\, d\varphi =$$

$$= -\pi r^2$$

$$\delta_{1p} = \int_0^{\pi} -\frac{Qr}{\pi}\left(1-\cos\varphi-\frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) r\,(1-$$

$$-\cos\varphi\Big)\, rd\varphi + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{Q}{2}\, r\,(1-\sin\varphi)\, r\,(1-\cos\varphi)\, rd\varphi$$

După efectuarea integralelor și a simplificărilor rezultă:

$$\delta_{1p} = -0{,}3396\; Qr^3$$

$$\delta_{2p} = \int_0^{\pi} \frac{Qr}{\pi}\left(1-\cos\varphi-\frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) r \cdot d\varphi -$$

$$-\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{Qr}{2}(1-\sin\varphi)\, rd\varphi$$

$$\delta_{2p} = 0{,}2146\; Qr^2$$

Cu rezultatele de mai sus sistemul de ecuații devine:

$$\begin{cases} 1{,}5\,\pi r^3 X_1 - \pi r^2 X_2 - 0{,}3396\, Qr^3 = 0 \\ -\pi r^2 X_1 + \pi\, rX_2 + 0{,}2146\, Qr^2 = 0 \end{cases} \tag{17}$$

Rezolvînd sistemul se obține:

$$X_1 = 0{,}25\,\frac{Q}{\pi}$$

$$X_2 = 0{,}0354\,\frac{Qr}{\pi}$$

Momente finale

Conform [4]:

$$M_{(\varphi)} = M^0_{(\varphi)} + m_1 X_1 + m_2 X_2$$

Pe intervalul:

$$\frac{\pi}{2} > \varphi > 0;\quad 2\pi > \varphi > 3\,\frac{\pi}{2}$$

$$M_{(\varphi)} = \frac{Qr}{\pi}\left(1-\cos\varphi-\frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) - X_1 r\,(1-\cos\varphi) +$$

$$+ X_2 = \frac{Qr}{\pi}\left(1-\cos\varphi-\frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) -$$

$$-0{,}25\,\frac{Qr}{\pi}(1-\cos\varphi) + 0{,}0354\,\frac{Qr}{\pi}$$

$$M_{(\varphi)} = \frac{Qr}{\pi}\left(0{,}7854 - 0{,}75\cos\varphi - \frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) \tag{18}$$

Pe intervalul:

$$\frac{3\pi}{2} > \varphi > \frac{\pi}{2}$$

$$M_{(\varphi)} = \frac{Qr}{\pi}\left(0{,}7854 - 0{,}75\cos\varphi - \frac{1}{2}\varphi\sin\varphi\right) -$$

$$-\frac{Qr}{2}(1-\sin\varphi) \tag{19}$$

Pentru diferite unghiuri φ rezultă solicitările din tabelul 3.

Tabelul 3

Solicitarea	Unghiul φ		
	$\varphi = 0$	$\varphi = \frac{\pi}{2}$	$\varphi = \pi$
$M_{(\varphi)}$	$0{,}0354\,\frac{Qr}{\pi}$	0	$-0{,}0354\,\frac{Qr}{\pi}$
$N_{(\varphi)}$	$0{,}25\,\frac{Q}{\pi}$	$\pm\frac{Q}{4}$	$-0{,}25\,\frac{Q}{\pi}$

Se constată că $M_{(0)} = -M_{(\pi)}$ și că $M_{\left(\frac{\pi}{2}\right)} = 0$, ceea ce era de așteptat, avîndu-se în vedere faptul că încărcarea prezintă antesimetrie față de axa x—x. În cazul în care dimensiunea „a" (fig. 5) este mare și conduce la transmiterea mai dificilă a eforturilor longitudinale la reazemul fix, se recomandă amplasarea excentrică a stîlpilor față de axul sistemului manta — inel.

Pentru o excentricitate oarecare „e" se transmit inelului în punctul $\varphi = \frac{\pi}{2}$ două momente egale și de sens contrar de valoare $M = \frac{Q}{2}\cdot e$

Solicitările suplimentare ce apar în inel datorită acestor momente se calculează tot prin metoda forțelor.

Coeficienții δ_{11}, δ_{12}, δ_{22} rămîn cei calculați anterior. Momentele Ms suplimentare vor avea valorile:
Pe intervalul

$$\frac{\pi}{2} > \varphi > 0 \text{ și } 2\pi > \varphi > \frac{3\pi}{2}$$

$$Ms_{\varphi} = \frac{Qe}{2\pi}\,[2(1-\cos\varphi) - 0{,}4292] \tag{20}$$

Pe intervalul

$$\frac{3\pi}{2} > \varphi > \frac{\pi}{2}$$

$$Ms_{\varphi} = \frac{Qe}{2\pi}\cdot[2(1-\cos\varphi) - 3{,}5708] \tag{21}$$

Aceste momente vor trebui însumate la cele calculate cu relațiile (18), respectiv (19).

Se observă, însă, că momentele date de relațiile (20) și (21) sînt maxime pentru $\varphi = \frac{\pi}{2}$, avînd valoarea $\pm \frac{Qe}{4}$ acolo unde $M_{(\frac{\pi}{2})}$ din relația (18) este nul, iar pentru $\varphi = 0$ și $\varphi = \pi$ momentele Ms sînt de semn contrar celor date de relațiile (18) sau (19).

Pentru excentricități relativ mici (cum se va vedea din exemplul de calcul), momentele provenite din excentricitate nu schimbă dimensiunile inelului.

IV. Exemplu de calcul

Se consideră rezervorul orizontal din figura 8, avînd următoarele dimensiuni:

$L = 25$ m $\quad D = 3{,}4$ m
$l = 15$ m $\quad C = 5$ m

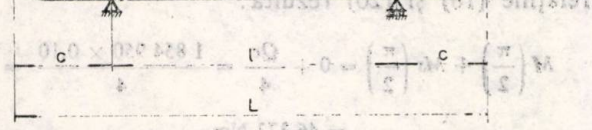


Fig. 8

Greutate manta + izolație și accesorii $g = 2000$ N/m²
Greutatea specifică lichid din rezervor = 14 000 N/m³
Rezervorul se confecționează din OL 52.3 k pentru care:

$$\sigma_a = \frac{315}{1{,}5} = 210\ N/mm^2$$

Pentru un coeficient de rezistență al sudurii $z = 0{,}85$, $\sigma_{as} = z \cdot \sigma_a = 178$ N/mm²
Din motive constructive și de calcul, mantaua rezervorului a rezultat cu o grosime $t = 10$ mm.

1. *Calculul sprijinirii pe șa cu inel de întărire*

— Etapa a

Pentru un rezervor avînd $b = 0{,}3$ m, aplcînd relația (4) și valorile din tabelul 1, rezultă:

$$M_{(0)} = 1{,}5 \times 2\,000 \times 1{,}7^2 \times 0{,}3 = 2601 \text{ Nm}$$

$$M_{(\frac{\pi}{2})} = -0{,}5708 \times 2000 \times 1{,}7^2 \times 0{,}3 = -990 \text{ Nm}$$

$$M_{(\pi)} = 0{,}5 \times 2\,000 \times 1{,}7^2 \times 0{,}3 = 867 \text{ Nm}$$

Din relațiile (5):

$$M_{(0)} = 1{,}5 \times \frac{14\,000 \times 1{,}7^3}{2} \times 0{,}3 = 15\,476 \text{ Nm}$$

$$M_{(\frac{\pi}{2})} = -0{,}5708 \times \frac{14\,000 \times 1{,}7^3}{2} \times 0{,}3 = -5\,889 \text{ Nm}$$

$$M_{(\pi)} = 0{,}5 \times \frac{14\,000 \times 1{,}7^3}{2} \times 0{,}3 = 5\,159 \text{ Nm}$$

— Etapa b

$$\eta = \frac{25}{2 \times 0{,}3} = 41{,}67$$

$$P = 2\,000 \times \pi \times D + \pi r^2 \times \gamma = 2\,000 \times 3{,}14 \times 3{,}4 + 3{,}14 \times 1{,}7^2 \times 14\,000 = 148\,396 \text{ N/m}$$

Aplicînd relațiile (6) cu valorile din tabelul 2, rezultă:

$$M_{(0)} = 0{,}2387 \times 148\,396 \times 1{,}7 \times 40{,}67 \times 0{,}3 = 734\,715 \text{ Nm}$$

$$M_{(\frac{\pi}{2})} = -0{,}0909 \times 148\,396 \times 1{,}7 \times 40{,}67 \times 0{,}3 = -279\,789 \text{ Nm}$$

$$M_{(\pi)} = 0{,}0796 \times 148\,396 \times 1{,}7 \times 40{,}67 \times 0{,}3 = 245\,008 \text{ Nm}$$

— Etapa c

$$Q = p \cdot \frac{L}{2} = 148\,396 \times \frac{25}{2} = 1854950 \text{ N}$$

Se aplică relațiile (7) — (9), de unde:

$$M_{(0)} = -0{,}1559 \times 1\,854\,950 \times 1{,}7 = -491\,617 \text{ Nm}$$

$$M_{(\frac{\pi}{2})} = 0{,}0208 \times 1\,854\,950 \times 1{,}7 = 65\,591 \text{ Nm}$$

$$M_{(\pi)} = -0{,}019 \times 1\,854\,950 \times 1{,}7 = -59\,915 \text{ Nm}$$

$$\sum M_{(0)} = 2\,601 + 15\,476 + 734\,715 - 491\,617 = 261\,175 \text{ Nm}$$

$$\sum M_{(\frac{\pi}{2})} = -990 - 5\,889 - 279\,789 + 65\,591 = -221\,077 \text{ Nm}$$

$$\sum M_{(\pi)} = 867 + 5\,159 + 245\,008 - 59\,915 = 191\,119 \text{ Nm}$$

Dimensionare

— Se neglijează forța axială:
— Se consideră că mantaua conlucrează cu inelul pe o porțiune de ~ 16 t $M_{max} = 261\,175$ Nm
Deoarece modulul de rezistență se calculează în m³, se transformă momentele și rezistența admisibilă în unități corespunzătoare:

$$W_{nec} = \frac{2\,611\,750}{1\,780} = 1\,467 \text{ cm}^3 = 1\,467 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

Considerînd mantaua îngroșată în dreptul reazemului la 12 mm și că conlucrează cu inelul pe circa 200 mm, rezultă un profil ca în figura 9 cu:

$$W_{ef} = 1\,520 \text{ cm}^3 = 1{,}52 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

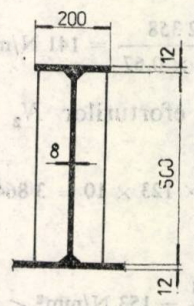


Fig. 9

2. *Cazul sprijinirii prin intermediul unui inel şi al barelor de rigidizare dispuse triunghiular*

$$\gamma L r^3 + 2g L r^2 = 14\,000 \times 25 \times 1{,}7^3 + 2 \times 2\,000 \times 25 \times \times 1{,}7^2 = 2\,008\,550 \text{ Nm}$$

$$\gamma L r^2 + 2g L r = 14\,000 \times 25 \times 1{,}7^2 + 2 \times 2\,000 \times 25 \times \times 1{,}7 = 1\,181\,500 \text{ N}$$

Situaţia cea mai dezavantajoasă (fig. 4) este punctul $\varphi = 120°$

$$M = 0{,}0233 \times 2\,008\,550 = 46\,799 \text{ Nm}$$

$$N = -0{,}784 \times 1\,181\,500 = -926\,296 \text{ N}$$

Pentru o secţiune cu talpa 200×12 şi inima de 8×300 rezultă:

$$W = 832 \text{ cm}^3$$

$$A = 72 \text{ cm}^2$$

$$\sigma = -\frac{46\,799 \times 10^3}{832 \times 10^3} - \frac{926\,296}{72 \times 10^2} = 185 \text{ N/mm}^2 < 210$$

Barele interioare se aleg din ţeavă OLT 45 cu o rezistenţă admisibilă:

$$\sigma_a = \frac{240}{1{,}5} = 160 \text{ N/mm}^2$$

Conform valorilor din figura 4:

$$N_1 = -0{,}1882 \times 1\,181\,500 = 222\,358 \text{ N}$$

$$N_2 = +0{,}502 \times 1\,181\,500 = 593\,113 \text{ N}$$

Pentru prelucrarea eforturilor N_1 se alege o ţeavă Tv 102×8 cu următoarele caracteristici secţionale:

$$A = \pi \cdot Dm\, t = \pi \times 94 \times 8 = 2\,362 \text{ mm}^2$$

$$i = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2}} = \frac{47}{1{,}414} = 33{,}2 \text{ mm}$$

$$l_f = \sqrt{3} \cdot r = 1{,}73 \times 1700 = 2\,941 \text{ mm}$$

$$\lambda = \frac{2\,941}{33{,}2} = 89 \rightarrow \varphi = 0{,}67$$

în care:

A este aria secţiunii;
$Dm \cdot r_m$ — diametrul, respectiv raza medie ale ţevii;
l_f — lungimea flambajului;
i — raza de giraţie;
λ — coeficient de svelteţe;
φ — coeficient de flambaj;

$$\sigma = \frac{N}{A\varphi} = \frac{222\,358}{2\,362 \times 0{,}67} = 141 \text{ N/mm}^2 < 160 \text{ N/mm}^2$$

Pentru preluarea eforturilor N_2 se alege o ţeavă Tv 133×10 cu:

$$A = \pi \times 123 \times 10 = 3\,864 \text{ mm}^2,$$

astfel încît:

$$\sigma = \frac{593\,113}{3\,864} = 153 \text{ N/mm}^2 < 160 \text{ N/mm}^2$$

3. *Cazul sprijinirii pe stîlpi cu inel exterior de întărire*

— Dimensionarea inelului

Conform relaţiilor (18) şi (19):

$$M_{(0)} = -M_{(\pi)} = 0{,}0354 \frac{Qr}{\pi} = 0{,}0354 \cdot \frac{1\,854\,950 \times 1{,}7}{\pi} = 35\,533 \text{ Nm}$$

$$N_{(0)} = -N_{(\pi)} = 0{,}25 \frac{Q}{\pi} = 0{,}25 \frac{1\,854\,950}{\pi} = 147\,612 \text{ N}$$

Pentru o secţiune cu talpa 200×10 şi inima 8×250 rezultă:

$$W = 578 \text{ cm}^3$$

$$A = 60 \text{ cm}^2$$

$$\sigma = \frac{35\,533 \times 10^3}{578 \times 10^3} + \frac{147\,612}{60 \times 10^2} = 88 \text{ N/mm}^2 < 178 \text{ N/mm}^2$$

Nu se ia o dimensiune mai mică pe motive constructive.

În cazul unei excentricităţi de 10 cm, aplicînd relaţiile (18) şi (20) rezultă:

$$M\left(\frac{\pi}{2}\right) + Ms\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0 + \frac{Qe}{4} = \frac{1\,854\,950 \times 0{,}10}{4} = 46\,373 \text{ Nm}$$

$$N\left(\frac{\pi}{2}\right) + Ns\left(\frac{\pi}{2}\right) = -\frac{Q}{4} + 0 = 463\,738 \text{ N}$$

Pentru secţiunea precedentă:

$$\sigma = \frac{46\,373 \times 10^3}{578 \times 10^3} + \frac{463\,738}{60 \times 10^2} = 160 \text{ N/mm}^2 < 178 \text{ N/mm}^2$$

— Dimensionarea stîlpilor

Sarcina verticală într-un stîlp este: $N = \frac{Q}{2} = \frac{1\,854\,950}{2} = 927\,475 \text{ N}$

În cazul confecţionării din ţeavă Tv 219×10 şi $l_f = 1{,}80$ m rezultă:

$$A = \pi\, Dm\, t = \pi \times 209 \times 10 = 6\,566 \text{ mm}^2$$

$$i = \frac{rm}{2} = \frac{104{,}5}{1{,}414} = 73{,}9 \text{ mm}$$

$$l_f = 1\,800 \text{ mm}$$

$$\lambda = \frac{1\,800}{73{,}9} = 24 \Rightarrow \varphi = 0{,}982$$

$$\sigma = \frac{N}{A\varphi} = \frac{927\,475}{6\,566 \times 0{,}982} = 144 \text{ N/mm}^2 < 160 \text{ N/mm}^2$$

IV. Concluzii

Rezemarea pe stîlpi prezintă avantaje economice, în general, şi de consum de materiale, în special, faţă de rezemarea pe şei cu elemente interioare de întărire.

Dacă rezemarea pe stîlpi, pentru rezervorul din exemplul prezentat, conduce la un consum de metal de 1 530 kg (stîlpi şi inele exterioare), rezemarea pe şei cu inele interioare de întărire, avînd sau nu bare de rigidizare, presupune pentru ansamblul acestor elemente cu consum de 2 600—3 000 kg metal.

Consumul de beton din fundaţii pledează tot pe o rezemare pe stîlpi, mai ales în situaţia în care se cere amplasarea rezervorului la o cotă relativ înaltă faţă de sol (fig. 5).

Existenţa elementelor interioare conduce în mod evident şi la cheltuieli suplimentare de întreţinere, iar în cazul necesităţii efectuării de căptuşeli anticorosive, pe lîngă costuri sporite, apar şi deficienţe de ordin calitativ.

Din punct de vedere static, reazemul mobil se realizează în cazul şeilor prin frecare sau, uneori, cu role. Ambele sisteme apar ca dezavantajoase faţă de un stîlp pendular care nu introduce eforturi suplimentare de frecare în manta şi nu riscă să fie ineficient, cum se întîmplă în cazul blocării rolelor.

Pentru sarcini orizontale transversale din seism, sau altele, schema statică din figura 5 este mai sigură decît simpla aşezare pe şa.

Problema modului de rezemare al rezervoarelor se poate rezolva şi prin sisteme combinate, a căror eficienţă va trebui, însă, judecată în funcţie de datele specifice cazului respectiv.

Bibliografie

1. CARACOSTEA, D. A. „Manual pentru calculul construcţiilor" secţiunea VII. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
2. DALBAN, C. ş.a., „Construcţii metalice", Ed. Didactică şi Pedagogică. Bucureşti, 1983.
3. MAZILU, P. „Statica construcţiilor", II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959,
4. PRĂVARIU, V. Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 2, 1987, p. 152.

Intrat în redacţie: 11.X.1988

recenzii

D. M. SOPOV, C. K. IVANOV: Mehanizm deistvia ingibitorov — razrušitelei peroksidov. **Mecanismul de acţiune a inhibitorilor — descompunători peroxidici.** Ed. Bolgarskoi Akademii Nauk, Sofia, 1985, 187 pag.

Cartea este, de fapt, o monografie asupra inhibitorilor de reacţie descompunători peroxidici. În elaborarea acestei monografii, un rol important îl ocupă rezultatele experimentale obţinute de către autori în ultimii 20 de ani, în cadrul Institutului de Chimie Organică — Centrul de Fitochimie şi Institutul de Cinetică şi Cataliză al Academiei de Ştiinţe din Bulgaria.

Inhibitorii descompunători peroxidici sînt, în geneal, compuşi metalici ai ditiofosfaţilor, ditiocarbamaţilor, ditiolaţilor şi ai altor compuşi oranici cu sulf şi fosfor. Aceştia au largi aplicaţii ca mijloace de prelungire a duratei de folosire a uleiurilor lubrifiante şi de prevenire a uzurii materialelor polimerice, fibrelor sintetice, produselor de cauciuc etc.

Punctul de vedere al autorilor în ceea ce priveşte mecanismul de acţiune al inhibitorilor descompunători de peroxizi se bazează în cea mai mare parte pe metodele cinetice de investigare a oxidării hidrocarburilor în fază lichidă şi pe influenţa inhibitorilor decompunători peroxidici asupra acestui proces.

În capitolul I sînt prezentate metodele teoretice şi experimentale utilizate: metode chimice, fizico-chimice, spectrale, cromatografice, termogravimetrice, cuantice şi de chemiluminiscenţă etc., unele dintre acestea fiind mult detaliate. Este realizată, astfel, în literatura de specialitate, o primă încercare de a reuni şi de a generaliza metodele de bază referitoare la abilitatea de reacţie a inhibitorilor descompunători peroxidici de naturi diferite.

Reacţia inhibitorilor descompunători peroxidici cu peroxizii face obiectul celui de-al doilea capitol al lucrării, cinetica şi mecanismul de reacţie fiind investigate prin metode spectrale şi chimice variate. Este demonstrată prezenţa unor grupări care iniţiază activitatea diferiţilor inhibitori descompunători peroxidici şi este descrisă descompunerea în multistadii a peroxizilor în egală măsură cu descompunerea oxidativă a inhibitorilor descompunători peroxidici. Capitolul elucidează în mare măsură efectul catalitic al acestor inhibitori şi semnalează existenţa complexului format între inhibitorii descompunători peroxidici şi peroxizi.

Capitolul al III-lea este destinat reacţiei inhibitorilor descompunători peroxidici cu radicalii peroxi şi cumulează ipotezele şi punctele de vedere ale diferiţilor autori referitoare la această reacţie. O atenţie specială este acordată comportării inhibitorilor descompunători peroxidici la temperatură ridicată în procesul de oxidare a hidrocarburilor şi fracţiunilor petroliere şi este studiată utilizarea practică a acestui tip de inhibitor la stabilizarea uleiurilor de motor, industriale. Este făcută o analiză comparativă asupra interacţiunii inhibitorilor descompunători peroxidici cu catalizatorii tipici catalizei omogene de oxidare în fază lichidă a hidrocarburilor şi produselor uleioase. Se arată existenţa unei concentraţii critice sub care ei acţionează ca iniţiatori şi peste care acţionează ca inhibitori.

Capitolul al IV-lea investighează influenţa ionilor de metal şi a ionilor de ligand în inhibitorii descompunători peroxidici (reprezentaţi de complecşi chelaţi metalici) şi tratează abilitatea de reacţie a acestora ca descompunători activi de peroxizi pînă la produse inactive şi ca dezactivatori ai radicalilor peroxi. Grupa activă în aceste interacţiuni este centrul chelar (un metal cu grupa ditiol) şi se arată că pentru manifestarea calităţilor inhibitoare în aceşti complecşi este necesară prezenţa unui metal potrivit şi a unei vecinătăţi chelatice potrivite. Se evidenţiază că o structură similară, fără un ion metal, prezintă calităţi inhibitoare considerabil mai scăzute şi că acelaşi efect este observat în cazul schimbării atomului de sulf cu oxigen.

Capitolul al V-lea tratează acţiunea sinergetică a inhibitorilor descompunători peroxidici în combinaţie cu alţi acceptori de radicali peroxi şi influenţa mediului de reacţie asupra interacţiunii acestor inhibitori cu peroxizi şi peroxiradicali. Se arată că prin reglarea polarităţii mediului de reacţie se poate regla calitatea de inhibitor a inhibitorilor descompunători peroxidici, concluzie cu importanţă practică în utilizarea produselor petroliere (uleiuri şi combustibili), unde ca rezultat al acumulării complecşilor polari se schimbă constantele dielectrice ale mediului de reacţie. Acest lucru face posibilă prognosticarea comportării inhibitorilor descompunători peroxidici în aceste sisteme.

Astfel structurată şi cuprinzînd un bogat material ilustrativ şi bibliografic, cartea prezintă interes pentru o mare grupă de specialişti din domeniul cercetării şi industriei chimice şi este de un real folos studenţilor care se specializează în acest domeniu.

D. ŞOTCĂ

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Țările în curs de dezvoltare măresc capacitățile de produse chimice

Țările în curs de dezvoltare, care extrag țiței, au tendința să-și extindă producția de produse primare. Scopul este îmbunătățirea structurală a exporturilor, reducerea dependenței față de importuri, pentru asigurarea industriei de prelucrare, și accelerarea dezvoltării. Țările din Orientul Apropiat au produs, în 1986, aproximativ 1,67 mil. t etilenă, iar pentru 1988, s-a apreciat o producție de 1,73 mil. t. Proiectele de etilenă din S.U.A., pentru Orientul Apropiat, totalizează 3,27 mil. t/an și vor fi realizate în următorii ani. Se prevede și mărirea producției de polietilenă (în 1986 a fost de 735 000 t).
În Algeria, există un proiect de obținere a polietilenei de densitate joasă cu capacitatea între 60 000 și 80 000 t/an. Instalația va fi construită în cadrul complexului petrochimic din Skikda, unde va fi construită, de asemenea, și o instalație pentru fabricarea alchilbenzenului liniar (40 000 t/an).
În Egipt, se extinde complexul petrochimic Ameryka, din apropirea Alexandriei. Actualul complex cuprinde o instalație de clor de (53 000 t/an), o instalație de clorură de vinil (80 000 t/an), care va fi extinsă ulterior la 120 000 t/an, o instalație de PVC (120 000 t/an), o instalație de produse aromatice și o instalație pentru obținerea alchilbenzenului liniar.
În a doua fază de extindere, s-a planificat construirea unei alte instalații de PVC (160 000 t/an) și a unor instalații de *p*-xilen și acid tereftalic purificat, utilizat în industria textilă pentru fabricarea fibrelor poliesterice.
În Iran, pe lîngă instalațiile care se construiesc (în Bandar Abbas și Arak, cu cîte 60 000 t/an polietilenă de densitate înaltă), se vor construi, la Isfahan, alte instalații de polietilenă de densitate înaltă (100 000 t/an), polistiren (50 000 t/an), polioli (26 000 t/an) și latex (14 000 t/an). Extinderea capacităților are ca scop reducerea importurilor. În 1987, pentru acoperirea necesarului intern, Iranul a importat aproximativ 440 000 t/an polietilenă, din care, 50% polietilenă de densitate înaltă și 50% polietilenă de densitate joasă.
În 1987, în Libia, s-a terminat construcția unei instalații de etilenă cu capacitatea de 330 000 t/an, care a intrat în funcțiune în semestrul I 1988. S-au elaborat și alte proiecte pentru prelucrarea etilenei.
În Nigeria, se desfășoară prima fază dintr-un proiect petrochimic, respectiv, se construiesc instalații de propenă (35 000 t/an) și negru de fum (25 000 t/an). Concomitent, se construiește o instalație de alchilbenzen liniar, cu capacitatea de 30 000 t/an. A doua fază a proiectului prevede o instalație de etilenă cu capacitatea de 400 000 t/an. Pînă în 1991, se vor construi instalații de polietilenă, glicol și propilenă, iar pînă în 1995, o instalație de PVC.
În Arabia Saudită, există, în Jubail, instalații pentru obținerea etilenei, stirenului, etanolului, metanolului, acidului azotic, polietilenei de densitate joasă și etilenglicolului. În 1986, la Yanbu, au intrat în funcțiune instalații pentru obținerea butanului, propanului și etanului și pentru prelucrarea acestora în etilenă și polietilenă de densitate înaltă și joasă. Se prevede, de asemenea, construirea unei instalații de propilenă.
Firma Sabic dispune de trei instalații de polietilenă, în colaborare cu alte firme străine: cu firma Exxon (capacitatea 260 000 t/an polietilenă de densitate joasă), cu Mobil Oil (295 000 t/an polietilenă de densitate joasă și înaltă) și cu Mitsubishi (130 000 t/an polietilenă de densitate joasă). La sfîrșitul anului 1987, la Jubail, a început producția de but-1-enă (50 000 t/an), pentru reducerea importului de materiale plastice (polietilenă de densitate joasă). Datorită conversiei etilenei la but-1-enă se va reduce exportul de etilenă, de la 100 000, la 50 000 t/an. Firma Petrokemya construiește, în acest complex, o instalație de 100 000 t/an polistiren. Arabia Saudită a proiectat construirea unor unități de prelucrare a polipropilenei, a produselor aromatice, a fibrelor acrilice, a acetatului de vinil monomer și a PVC, pentru fabricarea covoarelor, a rășinilor sintetice, adezivilor și coloranților. După unele informații mai noi, s-a aprobat înființarea a trei firme pentru obținerea anhidridelor (112 000 t/an), a rășinilor sintetice (56 000 t/an) și a produselor aromatice (862 000 t/an).

Chemische Technik, nr. 1, 1989, p. 42

C.C.

Situația consumului și producției de acid sulfuric, pe plan mondial

Consumul de acid sulfuric, pe plan mondial, a fost, în 1987, de 155,67 mil. t H_2SO_4, aproximativ 9% mai mult decît în 1980, cînd a fost de 143,06 mil. t și 16% mai mult decît în 1982 deoarece a scăzut la 134,31 mil. t (tabelul 1).
Țările socialiste din Europa au depășit, încă din 1986, America de Nord în ceea ce privește consumul de acid sulfuric, ocupînd locul întîi pe plan mondial. În această zonă, în perioada 1980—1987, consumul a crescut cu 19%. Principalele țări consumatoare, în 1987 au fost: U.R.S.S. (28,42 mil. t H_2SO_4, față de 22,93 mil. t în 1980), R. P. Polonă (3,30 mil. t H_2SO_4, față de 3,06 mil t. în 1980), R. S. România (. . .), R. S. F. Iugoslavia (1,69 mil. t H_2SO_4, față de 1,16 mil. t în 1980) și R. S. Cehoslovacă (1,37 mil. t H_2SO_4). Principala

Tabelul 1

EVOLUȚIA CONSUMULUI DE ACID SULFURIC, PE PLAN MONDIAL, mil. t H_2SO_4

Regiunea	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
Europa de vest	27,36	25,73	24,04	24,72	26,65	26,57	25,12	24,40
Țările socialiste din Europa	32,64	33,70	33,67	34,63	35,27	36,05	38,15	38,83
Africa	9,33	9,69	10,52	11,30	12,24	11,87	13,10	14,21
America de Nord	43,52	41,47	35,54	36,13	41,10	39,72	36,57	38,42
America Latină	6,60	7,16	7,44	7,57	8,55	8,78	8,40	8,74
Asia	20,78	19,88	20,87	22,51	23,68	23,43	25,50	28,00
Oceania	2,83	2,91	2,53	2,41	2,43	2,39	1,98	1,99
TOTAL:	143,06	140,54	134,31	139,26	149,92	148,81	148,82	154,59

Tabelul 2

DOMENIILE DE UTILIZARE ALE ACIDULUI SULFURIC PE PLAN MONDIAL, mil. t H_2SO_4

Domeniul de utilizare	Anul	Țările socialiste din Europa	America de Nord	Asia	Europa de vest	Africa	America Latină	Oceania
Acid fosforic	1980	9,39	26,42	4,02	7,43	6,08	1,39	..
	1987	11,77	24,08	7,53	6,61	10,67	2,45	0,30
Superfosfat simplu	1980	4,87	0,68	4,36	2,89	..	0,79	..
	1987	4,87	0,16	6,21	2,05	0,60	0,87	1,09
Îngrășăminte cu azot	1980	1,40	1,70	3,00	3,00	..	1,25	..
	1987	1,40	1,71	3,00	3,00	0,30	1,31	0,13
Metalurgie	1980	0,23	2,94	..	..	1,67	0,55	0,25
	1987	0,23	0,50	0,19	0,64	1,95	0,76	..
Vopsele și pigmenți	1980	0,10	..	..	2,89	..	—	..
	1987	0,14	..	..	1,90	0,65	—	0,17
Fibre și textile	1980	0,10	..	..	..	..	0,01	..
	1987	0,097	..	0,692	0,44	0,001	0,02	..
Celuloză și hîrtie	1980	..	1,05	..	..	—	—	—
	1987	..	0,30	0,109	0,12	—	—	—
Detergenți	1980	..	0,41	..	0,50	—	—	—
	1987	..	0,01	..	0,03	—	—	—

utilizare a acidului sulfuric, în această zonă, este fabricarea acidului fosforic (tabelul 2), domeniu în care a crescut consumul de H_2SO_4 cu 25% față de 1980.

În America de Nord, consumul de acid sulfuric a scăzut cu 12%, din 1980, cînd a fost de 43,52 mil. t H_2SO_4, la 38,42 mil. t H_2SO_4 în 1987. Statele Unite, cu un consum de 35,59 mil. t H_2SO_4 în 1987 au fost la mare distanță de Canada cu consumul de 2,83 mil. t H_2SO_4. Față de 1980, consumul din S.U.A. a scăzut cu 11%, iar în Canada, cu 17%. Acidul fosforic este consumatorul principal al acidului sulfuric în America de Nord (63% din H_2SO_4 total).

În Asia, cel mai semnificativ aspect al consumului de acid sulfuric este reprezentat de faptul că acesta a depășit consumul Europei de vest, încă din 1986, ocupînd locul trei pe plan mondial (tabelul 1). Principalele țări consumatoare sînt: R. P. Chineză (9,82 mil. t), Japonia (6,6 mil. t), India (2,98 mil. t). Coreea de Sud (2,01 mil. t), Irak (1,06 mil t), Filipine (1,04 mil. t) și Taiwan (1,01 mil. t). În timp ce consumul, în Filipine și Irak, a crescut de trei și, respectiv, de șapte ori, în alte țări a crescut între 18—38%, în perioada 1980—1987. Fabricarea acidului fosforic reprezintă principala utilizare a acidului sulfuric în Asia, reprezentînd 19% în 1980 și 27% în 1987 din consumul total, deoarece aceste țări au început să-și satisfacă, din producția proprie, necesarul de îngrășăminte. Producția de superfosfat simplu reprezintă, de asemenea, un consumator final major de acid sulfuric, în Asia (20%).

În Europa de vest, consumul de acid sulfuric a scăzut treptat, din 1980 (tabelul 1). Principalele țări consumatoare în Europa de vest, în 1987, au fost: Franța (3,87 mil. t), R. F. Germania (3,65 mil. t), Spania (3,34 mil. t), Italia (2,59 mil. t), Belgia (2,57 mil. t), Marea Britanie (2,34 mil. t), Olanda (1,73 mil. t) și Finlanda (1,20 mil. t). Dintre aceste țări, numai Belgia, Finlanda și Spania și-au mărit consumul de acid sulfuric, în celelalte țări acesta a scăzut. Cea mai mare descreștere a consumului s-a înregistrat în Marea Britanie (28%) și Franța (22%). Și în Europa de vest principalul consumator de acid sulfuric este industria acidului fosforic (26% H_2SO_4).

Îngrășămintele cu azot sînt, de asemenea, un consumator principal de acid sulfuric în această zonă (tabelul 2).

Consumul de acid sulfuric, în Africa, a crescut simțitor în anii '80 (tabelul 1). Principalii consumatori finali, în 1987, au fost: Maroc (5,62 mil. t H_2SO_4), Africa de Sud (3,59 mil. t H_2SO_4) și Tunisia (2,86 mil. t H_2SO_4) care au însumat aproximativ 85% din consumul total al Africii, în 1987. Consumul, în Africa de Sud, a scăzut însă datorită declinului din industria acidului fosforic. În schimb, o creștere semnificativă s-a înregistrat în Maroc și în Tunisia, deoarece ambele țări și-au dezvoltat industria îngrășămintelor cu fosfor. Utilizarea acidului sulfuric la fabricarea acidului fosforic, în Africa, s-a dezvoltat constant în perioada 1980—1987, proporția crescînd de la 65 la 75%, în perioada menționată. Al doilea sector important este industria metalurgică. Deși cantitatea de acid sulfuric consumată în 1987, în acest sector, a crescut de la 1,67 mil. t H_2SO_4 în 1980, la 1,95 mil. t în 1987, participarea sa față de piața totală a scăzut de la 18 la 14%. Două treimi din acidul sulfuric consumat în industria metalurgică s-a înregistrat în Africa de Sud.

În America Latină, consumul de acid sulfuric a crescut cu 32%, în perioada 1980—1987. În Brazilia, consumul a crescut de la 2,50 mil. t H_2SO_4 în 1980, la 3,77 mil. t H_2SO_4 în 1987, iar în Mexic, de la 2,52 mil. t H_2SO_4, la 3,12 mil. t H_2SO_4. Principala industrie consumatoare finală, în ambele țări, este industria îngrășămintelor, în timp ce, în Chile, 92% din acidul sulfuric total (580 000 t H_2SO_4 în 1987) s-au utilizat în industria metalurgică. În general, în America Latină, industria îngrășămintelor reprezintă principalul consumator final, totalizînd puțin peste 50% din consumul total de acid sulfuric. La producerea acidului fosforic, consumul de acid sulfuric a fost în proporție de 21% în 1980 și 28% în 1987, în timp ce, la producerea îngrășămintelor cu azot consumul a scăzut de la 19 la 15%, iar pentru superfos-, fatul simplu, de la 12 la 10% (tabelul 1).

În Oceania, cea mai mare parte a acidului sulfuric este utilizată în industria Australiei. În 1987, Australia a reprezentat 86% din consum, iar Noua Zeelandă, restul. Consumul în Australia a scăzut, însă, de la 2,22 mil. t H_2SO_4 în 1980 la 1,71 mil. t H_2SO_4 în 1987, iar în Noua Zeelandă, de la 607 000 t H_2SO_4, la 280 000 H_2SO_4.

Principala consumatoare finală de acid sulfuric, în Oceania, este industria superfosfatului simplu. În 1987, 55% din acidul sulfuric consumat a revenit acestei industrii, urmată de industria acidului fosforic (16%), metalurgică (13%), alte produse chimice (9%) și îngrășăminte cu azot (7%).

Producția de acid sulfuric, pe plan mondial, a avut o structură asemănătoare cu cea a consumului. În 1987, aceasta a ajuns, pe plan mondial, la 152,49 mil. t H_2SO_4, cu 7% mai mare decît în 1980 și 17% mai mare decît în 1982.

În țările socialiste din Europa, producția de acid sulfuric a crescut, în perioada 1980—1987, cu 17%. Nivelul producției, în 1987, a fost, totuși, mai mic cu 660 000 t față de consum. Principalele țări producătoare, în această zonă, sînt: U.R.S.S. (28,20 mil. t H_2SO_4), R. P. Polonă (2,96 mil. t), R. S. România (1,70 mil. t), R. S. F. Iugoslavia (1,61 mil. t), R. S. Cehoslovacă (1,26 mil. t).

Tabelul 3

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI DE ACID SULFURIC PE PLAN MONDIAL, mil. t H_2SO_4

Regiunea	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
Europa de vest	27,13	25,99	24,26	24,40	26,29	26,08	25,02	24,60
Ţările socialiste din Europa	32,66	33,87	33,02	34,41	35,09	35,81	37,99	38,17
Africa	8,98	9,42	10,18	11,19	12,05	11,82	13,08	14,26
America de Nord	43,99	40,75	32,49	34,63	39,95	38,47	34,75	36,89
America Latină	6,39	6,53	6,81	7,38	8,30	8,63	8,13	9,19
Asia	20,89	20,42	21,23	22,89	23,93	22,62	24,87	27,39
Oceania	2,85	2,67	2,47	2,21	2,43	2,42	1,98	1,99
TOTAL	142,89	139,66	130,46	137,12	148,04	145,84	145,82	152,49

Producţia de acid sulfuric din America de Nord a scăzut, în perioada menţionată, cu 16% (tabelul 3). Nivelul producţiei a fost mai mic cu 1,53 mil. t H_2SO_4 faţă de consum. Producţia, în Statele Unite, în 1987 a fost de 33,46 mil. t, iar în Canada, de 3,43 mil. t.

În Asia, producţia de acid sulfuric a crescut cu 31% în perioada menţionată. În 1987, producţia a fost mai mică cu 610 000 t H_2SO_4, faţă de consum. Principalii producători, în această zonă, sînt: Irak (1,02 mil. t), Coreea de Sud (1,81 mil.t), India (3,00 mil. t), Japonia (6,54 mil. t) şi R. P. Chineză (9,83 mil. t) .

În Europa de vest, producţia de acid sulfuric a scăzut, în perioada menţionată, cu 9% (tabelul 3). În anul 1987, producţia a fost mai mare decît consumul, cu 200 000 t H_2SO_4. Ca şi în celelalte regiuni, producătorii principali coincid cu consumatorii principali: Franţa (4,14 mil. t), R. F. Germania (3,57 mil. t), Spania (3,36 mil. t), Italia (2,62 mil. t), Marea Britanie (2,16 mil. t), Belgia (2,07 mil. t), Olanda (1,30 mil. t), Finlanda (1,25 mil. t). Producţia de acid sulfuric, în Africa, a crescut, în perioada 1980–1987, cu 59%. Producţia şi consumul au crescut cu aproximativ acelaşi ritm, numai în 1987, producţia a depăşit consumul cu 50 000 t. Principalii producători, în anul 1987, au fost: Maroc (5,62 mil. t), Africa de Sud (3,61 mil. t) şi Tunisia (2,86 mil. t). America Latină este singura regiune în care producţia de acid sulfuric depăşeşte semnificativ consumul, cu 450 000 t. Principalii producători sînt: Mexic (4,16 mil. t) şi Brazilia (3,24 mil. t).

În Oceania, producţia de acid sulfuric, paralel cu consumul a scăzut cu 30%, în perioada 1980–1987. Producţia Australiei a fost de 1,71 mil. t H_2SO_4 în 1987, în timp ce, în Noua Zeelandă, a fost de 280 000 t H_2SO_4.

Sulphur, nr. 200, 1989, p. 14.
Anuarul statistic al R.S.R., 1988.

C.C.

Aspecte conjuncturale în industria rocilor fosfatice şi a acidului fosforic, pe plan mondial

În anul 1987, producţia mondială de roci fosfatice a crescut cu aproximativ 5%, iar consumul (livrare din ţară + import) a crescut cu aproximativ 4%. Producţia mondială a crescut cu aproximativ 4,8 mil. t, ajungînd la 151 316 mil. t, principalii producători fiind în 1987: Statele Unite (40 954 mii t), U.R.S.S. (34 400 mii t), Maroc (20 954 mii t) şi R. P. Chineză (14 866 mii t).

Principalii producători şi-au mărit producţia în anul 1987, afară de Maroc, unde a scăzut cu 224 000 t. Producţia totală a Africii a scăzut foarte puţin, deoarece micşorarea din Maroc a fost cu mult depăşită de creşterea din Tunisia (1,8 mil. t). Producţia din Asia a crescut foarte mult, cu 7,9 mil. t, cantitatea cea mai mare fiind înregistrată în R. P. Chineză, unde producţia a crescut cu aproximativ 40% faţă de 1986. În U.R.S.S., producţia, în 1987, a crescut cu 645 000 t faţă de 1986. Exportul mondial de roci fosfatice a crescut, în 1987, cu 0,6 mil. t faţă de 1986. O reducere importantă, de 5%, s-a remarcat în Maroc şi S.U.A., însă, mulţi alţi furnizori şi-au mărit exportul.

Tabelul 1

PRODUCŢIA DE ROCI FOSFATICE, PE PLAN MONDIAL, mii t

Zona geografică	1985	1986	1987
Mondial	146 487	143 797	151 316
America de Nord	50 835	40 320	40 954
America Centrală	549	600	640
America de Sud	4 214	4 509	4 773
Europa de vest	740	721	793
Ţările socialiste din Europa	31 900	33 755	34 400
Africa	34 358	36 967	36 896
Asia	9 846	9 298	17 150
Orientul Mijlociu	12 413	13 028	14 085
Oceania	1 541	1 528	1 385

Tabelul 2

EXPORTUL DE ROCI FOSFATICE DIN PRINCIPALELE ŢĂRI, mii t

Ţara	1985	1986	1987
Mondial	46 529	44 610	44 837
Statele Unite	10 760	9 022	9 000
Maroc	14 590	13 696	13 061
Togo	2 445	2 266	2 509
Israel	2 304	2 443	2 667
Iordania	4 610	5 199	5 545
U.R.S.S.	3 948	3 685	3 645

Consumul de roci fosfatice a crescut, pe plan mondial, cu peste 6 mil. t, în 1987, cu aproximativ 4% mai mult faţă de 1986. Creşterea s-a remarcat în Asia şi Oceania, unde consumul a crescut cu 3,6 şi, respectiv, cu 0,6 mil. t. O scădere a consumului s-a înregistrat în America Latină şi în Africa. Producţia de acid fosforic de cale umedă, pe plan mondial, a crescut, în 1987, cu aproximativ 2% faţă de 1986. Cea mai mare creştere s-a înregistrat în Statele Unite, unde producţia a crescut cu 798 000 t P_2O_5. Producţia, în U.R.S.S., a crescut cu aproximativ 9%, iar în Maroc, cu 14%. Producţia mondială a crescut, de la 24 168 mii t P_2O_5 în 1985, la 25 465 mii t P_2O_5 în 1987. Consumul de acid fosforic de cale umedă a crescut de la 23 903 mii t P_2O_5 în 1985, la 23 966 mii t P_2O_5 în 1987. Consumul cel mai mare s-a înregistrat în Statele Unite, U.R.S.S. şi R. P. Chineză.

Tabelul 3

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI ŞI CONSUMULUI DE ACID FOSFORIC DE CALE UMEDĂ, PE PLAN MONDIAL, mii t P_2O_5

Zona geografică	Producţia			Consumul		
	1985	1986	1987	1985	1986	1987
Mondial	24 168	24 008	25 465	23 903	23 117	23 966
Europa de vest	3 443	3 195	3 170	3 945	3 601	3 669
Ţările socialiste din Europa	4 851	5 203	5 556	5 865	6 304	6 319
Africa	2 763	3 330	3 614	1 341	1 451	1 519
America de Nord	9 600	8 696	9 411	8 330	6 834	7 061
America Centrală	310	317	325	309	287	325
America de Sud	695	702	686	793	1 017	1 113
Orientul Mijlociu	712	649	831	567	546	764
Asia	1 693	1 833	1 810	2 654	2 992	3 098
Oceania	133	124	111	131	126	147

Exportul de acid fosforic a fost, în 1987, de 4,2 mill. t P_2O_5 cu 12% mai mare decît în 1986. Principalii furnizori şi-au mărit exportul: S.U.A., cu 47%, Maroc, cu 32% şi Tunisia, cu 4%.

Phosphorous and Potassium, nr. 159, 1989, p. 33.

C.C.

Consumul de tripolifosfat de sodiu, pe plan mondial

Detergenţii sintetici sub formă de pudră au apărut pe piaţă, în 1948, şi, în următoarele două decade, consumul a crescut rapid în ţările cu industrie dezvoltată din America de Nord, Europa de vest, Japonia şi Australia. În anii '50, vînzările de săpun depăşeau încă vînzările de detergenţi sintetici. În anii '60, cererea de detergenţi a crescut brusc şi în toate cele patru zone menţionate, ritmul de creştere a depăşit pe cel al populaţiei.

Consumul mondial de tripolifosfat de sodiu (STPP) în fabricarea săpunurilor, detergenţilor şi a produselor pentru spălătorii a stagnat, aproape, la începutul anilor '70. Consumul, pe plan mondial, în 1987, a fost de aproximativ 2,6 mil. t, puţin mai mare decît în 1974. În această perioadă, consumul în Europa de vest a scăzut cu 28%, în America de Nord, cu 33%, iar în celelalte regiuni a crescut (tabelul 1).

Tabelul 1

CONSUMUL MONDIAL DE TRIPOLIFOSFAT DE SODIU, ÎN SĂPUN, DETERGENŢI ŞI ALTE PRODUSE DE CURĂŢIRE, mii t

Regiunea	1974	1980	1985	1987
Mondial	2 565	2 720	2 755	2 615
Europa de vest	1 000	960	930	725
Ţările socialiste din Europa	270	340	380	395
America de Nord	825	680	580	555
Africa	50	95	120	130
America Latină	210	275	320	350
Asia şi Oceania	210	370	425	460

Micşorarea şi, eventual, anularea creşterii, în Europa de vest şi America de Nord, a început la sfîrşitul anilor '60, cînd impurificarea diferitelor lacuri, ca rezultat al excesului de efluent în care se include şi fosforul, a început să afecteze calitatea apei. Pe lîngă o proporţie mare, 60—70% fosfaţi în apă, care provin din excrementele animalelor şi reziduurile de pe terenurile agricole, se adaugă fosfaţii din canalele de scurgere şi STPP din detergenţi, care constituie factori importanţi în impurificarea lacurilor şi a pîrîurilor. De aceea, au apărut legi protecţioniste şi control voluntar al fosfaţilor în detergenţi şi canale de scurgere. America de Nord a fost prima zonă în care au apărut interziceri în industria detergenţilor cu STPP. Îngrijorarea asupra calităţii apei în Great Lakes, la sfîrşitul anilor '60, a condus la interziceri în diferite zone şi, ca rezultat, din 1970, consumul de STPP în America de Nord a început să scadă. După un maximum de 1 102 000 t în 1969, consumul de STPP a scăzut continuu. În 1980, acesta a fost de mai puţin de 680 000 t şi, în 1987, de 555 000 t. Cea mai importantă piaţă pentru STPP este, în prezent, partea centrală a Statelor Unite. În zonele neafectate, detergenţii sub formă de pudră pentru spălătorii conţin, în medie, 30% STPP. Existenţa interzicerilor a condus la dezvoltarea detergenţilor lichizi pentru spălările grele, care au afectat piaţa STPP.

În Canada, este acceptată o limită de 9,6% STPP în detergenţi. Este, de asemenea, singura ţară în care sarea de sodiu a acidului nitrilotriacetic (NTA) este folosită în detergenţi, pentru utilizări casnice. În Europa de vest, Suedia a fost prima ţară care şi-a exprimat îngrijorarea în legătură cu prezenţa fosfaţilor în mediul înconjurător. Soluţia suedeză a fost o combinaţie a limitării voluntare a nivelului de STPP în detergenţi şi instalarea utilajului adecvat de tratare a apelor reziduale, pentru îndepărtarea fosfaţilor. Elveţia este singura ţară care a aplicat o interzicere totală a utilizării STPP în detergenţi, din iulie 1986, în timp ce, alte ţări au redus nivelul utilizării acestuia. Astfel, R. F. Germania a redus nivelul de STPP cu 22,6%, din ianuarie 1984. Austria a avut un maximum de 22%, din ianuarie 1987, Olanda are o limită voluntară de 20—30%, în funcţie de tipul detergentului, Italia, din aprilie 1988, a redus nivelul maxim, de la 10%, la 4% şi fabricanţii de detergenţi prevăd reducerea, în continuare, voluntară, la 1%. Un grup de oraşe din nordul Italiei au impus o limită de 1% STPP în detergenţi. Norvegia a impus o limită de 12%, din ianuarie 1986. Dintre aceste ţări, R.F.G. şi Italia aveau cele mai importante pieţe de STPP, iar în prezent, înregistrează restricţiile cele mai mari ale consumului.

Ţările din Europa de vest, care, pînă în prezent, nu au nici o restricţie sînt: Franţa, Belgia, Danemarca, Portugalia, Spania şi Marea Britanie. Dintre acestea, Franţa, Spania şi Marea Britanie constituie pieţe importante pentru STPP (tabelul 2).

În Japonia, deşi există o limitare voluntară, de 17% STPP, utilizarea actuală este mult mai mică decît aceasta. Este adevărat că Japonia nu a fost niciodată un consumator semnificativ şi, în prezent, are un consum mai mic decît în unele ţări în curs de dezvoltare din aceeaşi regiune. În alte regiuni, utilizarea STPP nu a fost afectată şi se prevede o creştere a consumului de detergenţi şi deci şi de STPP.

În urma presiunii legilor privind mediul înconjurător din ţările cu industrie dezvoltată, industria face eforturi să dezvolte componente alternative pentru utilizare în detergenţi.

Tabelul 2

CONSUMUL DE TRIPOLIFOSFAT DE SODIU, ÎN ŢĂRILE EUROPEI DE VEST

Ţara	1985		1987	
	mii tone	% din total	mii tone	% din total
Europa de vest	990	100	750	100
R. F. Germania	170	17	70	9
Franţa	170	17	170	23
Spania	140	14	120	17
Marea Britanie	120	12	120	16
Italia	120	12	50	7
Belgia	40	4	40	5
Olanda	40	4	30	4
Ţările Scandinaviei	40	4	30	4
Elveţia	20	2	5	1
Portugalia	15	2	12	1
Austria	15	2	10	1
Grecia	15	2	15	1
Altele	85	8	73	11

Două produse înlocuitoare ale STPP, apar viabile: acidul nitrilotriacetic şi zeoliţii. Dintre acestea, zeoliţii au luat o bună parte din piaţa STPP. În timp ce materiile prime pentru zeoliţi sînt simple şi ieftine şi au un efect advers minor asupra mediului înconjurător, aceştia sînt, în deosebi, deficienţi în magneziu. Soluţia este ca, în zonele în care STPP nu este interzis, să se combine zeoliţii cu STPP. Numai zeoliţii sub formă de pudră au preluat participarea pe piaţă, deşi cea mai mare parte, aproximativ 75% din consumul de zeoliţi în detergenţi, se înregistrează în Statele Unite şi în zonele cu restricţii ale STPP. Consumul de zeoliţi în detergenţi, pe plan mondial, este dificil de stabilit; sînt în funcţiune instalaţii cu o capacitate de producţie de aproximativ 450—500 000 t/an, majoritatea fiind în Europa de vest, S.U.A. şi Japonia. Utilizarea zeoliţilor în detergenţi se prevede să crească încet, în zonele, în care STPP este utilizat frecvent. Cel mai mare potenţial de scădere al pieţei STPP datorită utilizării zeoliţilor se va întîlni, în continuare, în Europa de vest, Japonia şi America de Nord. Testele stabilite cu sarea de sodiu a acidului nitrilotriacetic (NTA) ca substituent efectiv al STPP în formulările S.U.A. (raportul NTA faţă de STPP fiind 1:1,5) au început să apară în formulările unor detergenţi S.U.A., în timpul anilor '60. Totuşi, în 1970, în urma îngrijorării în ceea ce priveşte proprietăţile cancerigene ale acestuia, fabricanţii de detergenţi au cerut firmei Surgeon-General să oprească utilizarea NTA. În 1980, un raport din programul US National Toxicology a menţionat că NTA ar fi cancerigen dar nu a făcut precizări asupra efectului cancerigen. Datorită acestei neclarificări, interzicerea utilizării NTA în detergenţii pentru spălări grele a fost anulată, însă utilizarea acestuia a fost în general mult condiţionată. Se pare că numai un fabricant de detergenţi din S.U.A. utilizează NTA în produsul său pe care îl vinde în zonele cu restricţii de STPP. Totuşi, se apreciază că NTA nu va fi aprobat pentru utilizări în detergenţi, în S.U.A. Totuşi, NTA este utilizat, aşa cum s-a mai menţionat fără probleme, în Canada, în detergenţii pentru spălări grele, de aproape 15 ani. Consumul de NTA în aceşti detergenţi, în Canada, este de aproximativ 20—25 000 t/an.

În Europa de vest, NTA a fost utilizat în formulările sub formă de pudră, în Suedia, cînd a existat o activitate împotriva fosfaţilor, însă sînt probleme din punct de vedere tehnic şi consumul acestuia nu este mare. În celelalte ţări din Europa, NTA este bine acceptat drept component în curăţătoriile industriale, însă, utilizarea în detergenţii pentru spălări grele este minimă.

Utilizarea NTA, în alte zone din lume, a fost destul de importantă, însă, înainte de 1995 se prevede să regreseze în faţa unui concurent mai puternic, STPP.

Detergenţii lichizi, pentru spălări grele în spălătorii, au pătruns puternic pe piaţă în anii recenţi, în special în S.U.A. Mulţi detergenţi lichizi nu sînt preferaţi, datorită dificultăţii formulării unui lichid omogen, cu o concentraţie de substanţă activă înaltă şi conţinînd STPP. Aceasta se datoreşte faptului că sarea anorganică împinge agenţii activi de suprafaţă în afara soluţiei. Detergenţii lichizi utilizaţi în condiţii grele de lucru au preluat o parte importantă din piaţa Statelor Unite, în ultimii 17 ani. Participarea lor pe piaţă a crescut, de la 4% în 1970, la 32% în prezent, şi sînt în creştere. Detergenţii lichizi au mai mare succes în zonele unde sînt interzişi detergenţii fără fosfaţi, unde au aceeaşi performanţă cu detergenţii sub formă de pudră. Participarea acestora, în aceste zone, a crescut cu 52%.

În timp ce detergenţii lichizi au pătruns din ce în ce mai mult pe piaţa Japoniei şi a altor ţări, în Europa de vest, numai în ultimii ani au avut un oarecare succes. Însă, cererea de detergenţi lichizi pentru spălări grele se prevede să scadă în Europa de vest. În Statele Unite, de asemenea, consumul de detergenţi lichizi a ajuns la maximum şi va începe să scadă în favoarea detergenţilor sub formă de pudră, în special sortimentul „one shot". Detergenţii lichizi se prevede să continue să-şi mărească participarea pe piaţă, în Europa de vest şi America de Nord, însă, într-un ritm slab. În afara acestor regiuni, tendinţa spre utilizare a detergenţilor lichizi este slabă, datorită echipamentelor disponibile mult prea noi pentru fabricarea detergenţilor sub formă de pudră. Deci, în timp ce consumul de STPP va continua să scadă, în Europa de vest şi America de Nord, în anii următori va rămîne, totuşi, un important produs în aceste zone.

În ţările socialiste din Europa, unde consumul pe cap de locuitor de STPP este mult în urma celui din Europa de vest, se prevede o creştere a consumului.

În Africa, consumul de detergenţi pe cap de locuitor este foarte scăzut, dar se prevede o creştere a acestuia, atît de detergenţi cît şi de STPP. În Asia (exclusiv Japonia) şi America Latină, se prevede o creştere substanţială datorită creşterii nivelului de trai.

Phosphorous and Potassium, nr. 159, 1989, p. 16.

C.C.

Aditivi pentru lubrifianţi, în Europa de vest

Deşi consumul de lubrifianţi s-a redus, cererea de aditivi pentru librifianţi creşte în continuare. Pe piaţa Europei de vest, cererea de aditivi pentru lubrifianţi va creşte, de la 357 000 t (423 mil. $) în 1987 şi 364 000 t (431 mil. $) în 1988, la 407 000 t (482 mil. $) în 1992. Principalii aditivi utilizaţi sînt detergenţii şi agenţii de dispersie, cu o participare de 48% în ceea ce priveşte cantitatea şi de 50% în ceea ce priveşte valoarea, urmaţi de agenţii pentru îmbunătăţirea viscozităţii, cu participare de 23% şi, respectiv, 24%.

Pe piaţa Europei de vest, aproape jumătate din cantitatea de aditivi pentru lubrifianţi este furnizată de concernele americane, Lubrizol şi Exxon. Consumul cel mai mare îl au: Franţa, cu 91 000 t în 1988 (108 mil. $), R. F. Germania, cu 87 000 t (103 mil. $) şi Marea Britanie, cu 59 000 t (70 mil. $).

Europa Chemie, nr. 7, 1989, p. 94

C.C.

• tehnico-ştiinţifice

Un incinerator catalitic

Societatea John Zink France a pus la punct un nou incinerator catalitic pentru tratarea gazelor reziduale. Acest incinerator poate trata o cantitate mare de gaze reziduale, pînă la 60 t/h, eliminînd compuşii toxici pe care îi conţine pînă la un nivel sub pragul impus de legislaţiile în vigoare.

Un dispozitiv de recuperare cu un ansamblu de schimbătoare cu tuburi de gaz/gaz şi un cazan de producere a vaporilor permite să se utilizeze energia proprie a gazului rezidual pentru a asigura incinerarea sa, conservînd în acelaşi timp o mare supleţe de exploatare prin dispozitivele de reciclare şi/sau de „by-pass".

Cazanul are o capacitate de producţie de peste 20 t/h.

Un arzător auxiliar este utilizat în faza de pornire sau în unele cazuri excepţionale.

Incineratorul utilizează un catalizator de tip fagure de albină impregnat cu săruri de platină, cu performanţă mare.

Această instalaţie a permis să se suprime consumul de combustibil, reducînd în acelaşi timp poluarea.

Informations Chimie, nr. 294, mai 1988, p. 149.
L.B.

O nouă gamă de dimeri de alcooli

Societatea Exxon Chemical a pus la punct o nouă gamă de dimeri de alcooli ramificaţi cu greutate moleculară mare. Contrar alcoolilor naturali ($C_{16}-C_{26}$), aceştia, denumiţi Exxal 16, 18, 20 şi 26, sînt lichizi chiar la temperatură joasă, ameliorînd astfel durata de viaţă a produselor formulate.

Această proprietate, împreună cu o mare puritate şi o viscozitate scăzută, fac aceste produse incolore şi adaptabile la necesităţile industriei cosmetice şi a produselor pentru îngrijirea corporală.

Volatilitatea slabă a derivaţilor lor dă posibilitatea acestora să poată fi utilizaţi la fabricarea lubrifianţilor şi pentru tratarea textilelor. Aceşti dimeri de alcooli mai pot fi utilizaţi ca emolienţi, agenţi activi de suprafaţă, lubrifianţi, antispumanţi şi modificatori de viscozitate. Gama de produse Exxol cuprinde alcooli oxo ramificaţi şi liniari, avînd o lungime de lanţ de la 7 la 26 carboni.

Informations Chimie, nr. 295, iun. 1988, p. 79.
L.B.

Spume sintactice

Societatea Future Floatation Inc. (FFI) a pus la punct fabricarea de spume sintactice pe bază de răşini Bulatip. Aceste răşini termorezistente prezintă avantajul de a uni o densitate mică şi o mare fluiditate cu o foarte slabă absorbţie a apei sub presiune.

O spumă sintactică este un material compozit multicelular obţinut prin încorporarea de sfere goale (de exemplu, microbaloane de sticlă sau cenuşi zburătoare, eventual în asociaţie cu microbaloanele din răşini armate), într-o matriţă de răşină termorezistentă. Alegerea acestei matriţe constituie unul dintre factorii determinanţi ai comportării materialului finit.

Spumele sintactice sînt materiale cu performanţe mari, combinînd faptul că sînt foarte uşoare cu rezistenţa lor mare. Ele conservă o flotabilitate cvasipermanentă pînă la adîncimi ale apei de peste 5000 m şi resprezintă, deci, un material adecvat pentru echipamentul sau motoarele imerse la adîncimi mari.

Utilizarea acestor materiale compozite pentru armarea structurilor tubulare fac să se uşureze mult conductele flexibile submarine.

Aceste conducte uşoare şi flexibile sînt necesare în industria petrolieră pentru forajul submarin obţinîndu-se astfel o reducere a preţului de cost al exploatării.

Informations Chimie nr. 295, iun. 1988, p.79.
L.B.

Un complex de Ti, Al, Mg pentru înlocuirea tanării cu crom

În Marea Britanie, societatea ICI Colours and Fine Chemicals a pus la punct un complex de Ti, Al şi Mg, denumit Synektan TAL", care va înlocui cromul pentru tanarea pielii.

Acesta este un complex organic care reuneşte trei metale netoxice şi cu care se obţin calităţi de tanare, în general, superioare celor obţinute prin metoda cu crom, precum şi o productivitate superioară. Avantajul principal al acestui complex îl reprezintă, însă, eliminarea clorului, metal foarte toxic, şi a reziduurilor lichide şi solide produse prin tanare. De asemenea, faptul că poate fi utilizat cu aceleaşi metode şi aceleaşi materiale tradiţionale folosite la tanarea pielii cu crom.

Information Chimie, nr. 296, iun-iul. 1989, p. 96
L.B.

Perfecţionări ale procedeului incitec de obţinere a sulfatului de amoniu granulat

Sulfatul de amoniu a fost obţinut pentru prima oară pe scară industrială, ca subprodus, la fabricarea amoniacului. Acesta a înlocuit azotaţii de Chile, consideraţi, pînă atunci, ca singura sursă concentrată cunoscută de azot fixat. Producţia de sulfat de amoniu sintetic la scară industrială a început înainte de primul război mondial, cînd amoniacul a început să fie din abundenţă. Surse recente de sulfat de amoniu, ca subprodus, rezultă la rafinarea nichelului şi din producţia de caprolactamă. În prezent, aproximativ 47% din producţia de sulfat de amoniu, pe plan mondial, este sintetic şi, restul, suprodus. La început, sulfatul de amoniu a fost produs şi utilizat în formă cristalină, însă, mai tîrziu, cînd au fost disponibile surse de azot sintetic mult mai concentrate, ca de exemplu: ureea (46% N) şi azotatul de amoniu (34,5% N), popularitatea sulfatului de amoniu (21% N), ca îngrăşămînt, a scăzut. Concomitent, aceleaşi schimbări s-au produs în domeniul fosfaţilor, unde superfosfatul — un amestec de fosfat monocalcic şi sulfat de calciu — produs prin tratarea rocii fosfatice cu acid sulfuric a pierdut teren faţă de produsele mai concentrate, ca de exemplu: superfosfatul triplu (46% P_2O_5) şi fosfaţii de amoniu (48—55% P_2O_5), apărute odată cu dezvoltarea procedeelor de obţinere a acidului fosforic.

O consecinţă a acestor schimbări a fost mărirea deficienţei de sulf în solurile agricole. Deşi sulful a fost recunoscut ca substanţă activă pentru plante, importanţa sa variază foarte mult, în funcţie de tipul culturii, şi cele mai multe soluri (mai puţin cele din zona temperată unde a început o agricultură modernă), par să conţină rezerve importante. De aceea, sulful nu a fost considerat o substanţă nutritivă „primară", ca azotul, fosforul şi potasiul, chiar în cazul că poate fi consumat de cultură în cantitate mai mare decît fosfaţii sau potasiul. În zonele în care s-au folosit intensiv, mulţi ani, îngrăşămintele fără sulf, rezervele considerabile de sulf ale solului au început să scadă pînă la punctul în care deficienţa a început să limiteze creşterea şi calitatea culturilor. În plus, deficienţa de sulf este răspîndită în solurile tropicale şi subtropicale, unde agricultura este subdezvoltată. Deşi problema deficienţei sulfului este recunoscută puţin, există unele regiuni în care aceasta este foarte serioasă. Una din acestea este în vestul Canadei unde sulfatul de amoniu a devenit solicitat ca sursă de sulf.

În 1986, un grup de cercetători de la firma Esso Chemical a identificat necesitatea pentru o formă de sulf cu următoarele caracteristici:

— trebuie să fie sub formă de sulfat pentru a putea fi disponibil culturilor ca substanţă activă;

— trebuie să aibă caracteristici fizice, care să-i confere o manipulare uşoară şi să poată fi folosit cu utilaje agricole convenţionale;

— trebuie să aibă o dimensiune a granulelor compatibilă şi să fie uşor de amestecat cu produsele existente, ca de exemplu cu MAP şi uree şi să nu se separe în timpul transportului şi al manipulării.

Singurul produs care poate avea toate

aceste caracteristici este sulfatul de amoniu granulat.

În America de Nord, aproape toată cantitatea de sulfat de amoniu se produce ca subprodus. Cel mai mare producător este Allied-Signal care produce aproximativ 1,2 mil. t/an, ceea ce reprezintă aproximativ 36% din întreaga producţie a Americii de Nord, care este de 3,35 mil. t/an. În vestul Canadei, în afară de Esso Chemical există doi producători: Sheritt Gordon Mines (200 000 t/an subprodus) şi Cominco (125 000 t/an subprodus). Toată cantitatea de sulfat de amoniu este fabricată în formă cristalină. New Products Group, aparţinînd firmei ESSO Chemical Canada's Agricultural Chemicals Technology Division, conduce cercetările pe plan mondial pentru a determina dacă vreun produs granulat s-a produs la scară industrială. Astfel, a fost identificată firma Incitec Ltd. din Australia, ca singurul producător.

În ultimele trei decenii, au fost făcute numeroase încercări pentru a se produce sulfat de amoniu granulat de calitate superioară. În 1964, Burns a brevetat un procedeu de granulare cu tambur pentru fabricarea sulfatului de amoniu sintetic, în care, reactanţii, amoniacul şi acidul sulfuric, au fost introduşi separat într-un granulator tip-amoniac reacţionînd într-un strat cu particule recirculate. Firma Tennessee Valley Authority (TVA) a brevetat un procedeu, în 1969, care era analog cu procedeul de preneutralizare utilizat la fabricarea DAP. În acest procedeu, acidul sulfuric şi amoniacul au reacţionat într-un preneutralizator, într-un raport molar N: S, de 1,1: 1. Amestecul cu corosivitate înaltă a fost pompat apoi în granulator, unde alt amoniac a fost barbotat, într-un strat de recirculare, pentru a completa neutralizarea. Datorită mai multor cauze, printre care gradul de coroziune şi granulare instabile, nici acest procedeu nu s-a aplicat la scară industrială. Atenţia a fost îndreptată spre dezvoltarea metodelor de aglomerare a cristalelor de sulfat de amoniu, în granule, pentru a îmbunătăţi calitatea acestuia. TVA a dezvoltat, recent, un procedeu în care sulfatul de amoniu cristalin este cogranulat cu acid sulfuric şi amoniac proaspăt. Produsul final provine, în proporţie de aproximativ 80%, de la suprodus (cristalin) şi 20%, de la reactanţii proaspeţi.

Acest procedeu a fost utilizat la scară industrială, în Statele Unite, însă a întîmpinat unele probleme la punerea în funcţiune.

În 1976, firma Australian Fertilizers Ltd. (AFL) a început producerea sulfatului de amoniu granulat, în New South Wales, prin procedeul convenţional de granulare a suspensiei, într-un granulator-tambur, alimentat de un preneutralizator. În anul următor, firma Incitec Ltd. a produs sulfat de amoniu granulat, de calitate superioară, într-o instalaţie de granulare cu tambur, în Queensland, utilizînd suspensia din procedeul cu reactor tubular de la fabricarea DAP. În 1982, preneutralizatorul din instalaţiile AFL a fost înlocuit cu un reactor tubular. Cele două firme s-au unit în anul 1985.

În iunie 1986, Esso Chemical a dobîndit o licenţă pentru tehnologia firmei Incitec şi, în decembrie 1986, a pus în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de aproximativ 225 000 t/an, la Redwater. În această instalaţie, s-a obţinut sulfat de amoniu de calitate superioară, la scară industrială. Astfel, Esso Chemical este, de fapt, singurul producător, la scară industrială, de sulfat de amoniu granulat din America de Nord. De cînd a intrat în funcţiune instalaţia, Esso şi Incitec au făcut o serie de îmbunătăţiri ale procesului şi produsului. Procedeul Incitec este folosit într-o instalaţie de granulare cu tambur, tip preneutralizare, care, pînă atunci, a fost utilizată numai pentru producerea fosfatului de amoniu (MAP). Reprofilarea a fost astfel proiectată, încît pot fi fabricate, atît sulfatul de amoniu, cît şi MAP în aceeaşi instalaţie de granulare şi este necesar un timp minim de întrerupere a funcţionării pentru schimbarea celor două produse.

Atît în instalaţia firmei Esso, cît şi în cea a firmei Incitec, este folosită o schemă simplificată a procesului tehnologic. Instalaţia de preneutralizare convenţională a fost înlocuită cu un reactor tubular cu dispozitiv de amestecare. Lichidul din scruber şi amoniacul sînt combinate, în prima treaptă, cu ajutorul dispozitivului de amestecare.

Acest amestec este apoi combinat cu acid sulfuric, în a doua treaptă, cu dispozitivul de amestecare şi se descară într-un reactor tubular. Suspensia de sulfat de amoniu/bisulfat de amoniu este descărcată pe un strat de granulare, care conţine particule fine recirculate şi particule mari măcinate. Mai departe, amoniacul este alimentat într-un strat de granulare, printr-un barbotor, astfel încît, în final, raportul molar: N: S este adus la 2: 1. Produsul, părăsind granulatorul, este alimentat într-o instalaţie convenţională de uscare, sortare, reciclare şi răcire.

Aburul şi amoniacul reziduale sînt îndreptate spre scrubere, în care se menţine un mediu puţin acid, prin adăugare de acid sulfuric. Lichidul din scruber este reciclat la dispozitivul de amestecare al reactorului tubular. Se introduce un aditiv în granulator, pentru a se realiza o bună granulare.

Procesul a fost proiectat iniţial pentru a produce 30 t/h. Această cantitate a fost demonstrată la scară industrială şi există posibilitatea ca aceasta să crească la peste 50 t/h cu unele modificări ale utilajului. Cele două instalaţii din Australia au fost proiectate să producă 15 t/h. În prezent, pot produce 35 t/h (Queensland) şi 20 t/h (NSW). Datorită creşterii cererii pe piaţă, această capacitate va creşte în continuare.

Reacţia, în acest proces, este reprezentată prin următoarea ecuaţie:

$$2\,NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 499{,}63\ kcal/kg$$

Caracterul exotermic puternic al acestei reacţii este avantajos. Deoarece eliberează destulă căldură pentru a evapora aproximativ 0,7 t apă pentru fiecare tonă de produs fabricat, instalaţia poate consuma cantităţi importante de abur cu vapori de apă de la acidul sulfuric rezidual, apa amoniacală sau sulfatul de amoniu lichid. Una dintre instalaţiile firmei Incitec a fost reprofilată să consume apă amoniacală de la instalaţia de uree din apropiere. S-a realizat o importantă economie de energie, deoarece aburul a fost necesar pentru striparea amoniacului din această soluţie.

Un model pe computer, dezvoltat de Incitec, a arătat că o instalaţie de 30 t/h sulfat de amoniu poate consuma aproximativ 20 000 kg/h soluţie amoniacală, de la o instalaţie de uree, sau aproximativ 18 000 kg/h soluţie de sulfat de amoniu obţinut ca subprodus. Modelul poate fi, de asemenea, utilizat pentru a determina efectele atunci cînd este introdusă altă şarjă apoasă în reactorul tubular.

Sulfatul de amoniu granulat produs prin acest nou procedeu este dur, cu grad scăzut de praf, curgere liberă şi ne-aglomerabil. Principalul obiectiv al firmei Esso a constat din producerea granulelor care să poată fi amestecate cu alte produse granulate, ca de exemplu: ureea şi fosfaţii de amoniu. Rezultatul bun al amestecului uscat este legat de faptul că toate particulele componente trebuie să aibă, pe cît posibil, aceeaşi mărime şi formă.

Cristalele sulfatului de amoniu cristalin sînt prea mici şi au o formă necorespunzătoare amestecării cu particulele, în general sferice, destul de mari, ale unor îngrăşăminte granulate. Este dificil de a face un amestec uniform cu produsul cristalin şi amestecul odată făcut, este improbabil să reziste la manipulare şi expediere, fără să intervină o separare considerabilă, deci, atunci cînd se aplică prin metode mecanice, distribuirea substanţelor nutritive va fi inegală şi neprevăzută. Sulfatul de amoniu granulat al firmei Esso satisface toate cerinţele. Rezistenţa la sfărîmare a sulfatului de amoniu granulat al firmei Esso este dublă faţă de oricare alt sulfat de amoniu granulat, raportat în literatura de specialitate, inclusiv, produsul firmei Incitec. În Australia, sulfatul de amoniu granulat al firmei Incitec este vîndut la un preţ (premium) peste cel al sulfatului de amoniu cristalin. Datorită caracteristicilor de neaglomerare, sulfatul de amoniu granulat poate fi amestecat cu superfosfaţi şi utilizat ca o alternativă a DAP, în special, în regiunile unde există deficienţă de sulf. Deoarece industria Australiei are tendinţa de a utiliza îngrăşăminte cu azot peletizate şi produsul Incitec va fi proiectat să fie compatibil la amestecare cu acestea, nu a fost necesar să se fabrice un produs cu granulele mai mari decît cele peletizate; nu a fost nici

o cerere în acest sens. Cînd firma Esso a obţinut licenţa pentru tehnologie, a recunoscut că dimensiunea granulelor va constitui o problemă. Pentru a rezolva această problemă, firma Esso a investit o importantă sumă în lucrări de dezvoltare, pentru perfecţionarea procesului şi pentru îmbunătăţirea calităţii produsului. Rezultatul acestui efort a fost obţinerea sulfatului de amoniu în granule mari, dure şi rotunde, cu o curgere liberă şi ne-aglomerate. Firmele Esso şi Incitec colaborează la perfecţionarea produsului obţinut pe baza tehnologiei firmei Incitec.

Nitrogen, nr. 177, 1989, p. 21.

C.C.

Modernizări în instalaţiile de amoniac

Dintre procedeele de obţinere a îngrăşămintelor chimice, procedeele de fabricare a amoniacului sînt cele mai energointensive. Consumul de energie, în procedeele moderne, este cu mult mai mic decît în cele utilizate la sfîrşitul anilor '70, însă, avînd în vedere investiţiile enorme de capital, necesare pentru construirea unei instalaţii de amoniac complet noi, la nivel mondial, multe dintre instalaţiile mai vechi, mai puţin eficiente din punct de vedere energetic, dar funcţionînd încă perfect, sînt în funcţiune. Ţinînd cont de condiţiile pieţei, în care oferta este, în general, mai mare decît cererea, şi de balanţa nefavorabilă dintre preţurile produselor şi costurile de producţie de la începutul deceniului, mulţi producători de amoniac au recurs la modernizarea instalaţiilor de amoniac, prin adoptarea elementelor mai eficiente (din punctul de vedere al costurilor), în cadrul măsurilor de economisire a energiei, prezentate de noile procedee. Această soluţie este deosebit de interesantă pentru cei care au în exploatare instalaţii mai mici, pentru care (pînă nu de mult) nu exista o tehnologie modernă, cu adevărat eficientă, cu care să-şi înlocuiască vechea tehnologie, iar investiţiile necesare pentru o instalaţie nouă, mai mare, nu erau justificate de condiţiile pieţei.

Indiferent, însă, care este eficienţa energetică inerentă a procesului, aceasta se poate realiza în mod corespunzător numai dacă instalaţia funcţionează continuu şi corect. Instalaţiile moderne includ un grad înalt de automatizări şi control computerizat şi, totuşi, pot interveni devieri şi căderi şi, în cazurile cele mai serioase, este necesar să se închidă instalaţia, iar la o instalaţie mare de amoniac, aceasta constituie o problemă. Avînd în vedere sarcinile termice şi fizice înalte din diverse părţi ale instalaţiei — mai ales la cuptorul de reformare — se pot produce daune importante, dacă nu se menţine o ordine şi un control strict. Acelaşi criteriu este valabil şi pentru momentul de repunere în funcţiune, care, de obicei, durează 30—60 ore, în funcţie de proces, deoarece, în aproape tot acest interval, se consumă cantităţi considerabile de energie şi nu se produce amoniac. În condiţii ideale, o instalaţie de amoniac ar trebui oprită şi pornită numai o dată pe an, dar, în practică, majoritatea operatorilor au cîteva opriri neprogramate pe an.

Firma Pritchard Corporation a dezvoltat, în colaborare cu Farmland Industries, un program unic, în 3 faze, special proiectat, pentru a permite operatorilor instalaţiilor de amoniac să reducă mult consumul de energie, la pornirea şi oprirea instalaţiei, şi să îmbunătăţească eficienţa în exploatare, mărind capacitatea în condiţii de funcţionare normală.

În principiu, cele trei faze sînt:

1. Metoda accelerată de pornire/oprire cu consum energetic redus.
2. Caracterizarea instalaţiei şi recomandări de modernizare.
3. Metode de realizare cu succes a unui pachet optimizat de modernizări.

Operatorii pot alege numai prima fază, fără a fi obligaţi să treacă şi la celelalte două faze.

Un studiu recent, referitor la instalaţiile de amoniac cu o singură treaptă, a arătat că instalaţiile mari se opresc, în medie, de 6,7 ori pe an. Pe această bază, economiile tipice, estimate ca urmare a aplicării fazei 1, sînt de 240 000 $/an, pentru o instalaţie pe bază de gaze naturale, şi de 500 000 $/an, pentru o instalaţie pe bază de nafta.

Pe lîngă economisirea de combustibil şi materii prime, se reduce şi necesarul de electricitate forţă de muncă, abur, apă şi chimicale, iar, datorită reducerii cu 24—30 ore a programului de punere în funcţiune după fiecare oprire, se va cîştiga, la fiecare procedură de pornire, o zi de producţie, dacă nu chiar mai mult.

Faza a 2-a reprezintă un studiu de documentare asupra condiţiilor de funcţionare, specifice fiecărei instalaţii, pentru a permite dezvoltarea modernizării. Se elaborează un proiect complet, pornind de la economia de energie şi de la creşterile de capacitate, efectuîndu-se şi o estimare a costurilor totale. De exemplu, o modernizare foarte recentă a realizat o creştere a capacităţii, de la 275 la 455 t/zi, o îmbunătăţire a consumului de energie de la 44,1 GJ/t la 28,8 GJ/t produs şi o reducere a consumului de electricitate, cu 300 kWh/t.

Faza a 3-a cuprinde planurile de realizare şi execuţie. Această fază este necesară în vederea înfăptuirii, fără întîrziere, a fazei a 2-a, asigurînd, astfel, toate beneficiile ce rezultă din fazele 1 şi 2, evitînd elementele neprevăzute din cadrul rutinei normale de întreţinere.

Faza 1. Această fază poate asigura economii mari, la costurile de materiale, utilităţi şi forţă de muncă, şi poate mări producţia, atît în instalaţiile pe bază de nafta, cît şi în cele pe bază de gaze naturale. De exemplu, ea poate reduce perioada de punere în funcţiune, în cazul unei instalaţii pe bază de gaze naturale, de la 30, la 12 ore, şi consumul de gaze, la punerea în funcţiune, de la 30, la 12 mrd. Btu (de la 32 mil., la 12 mil. MJ). În cazul instalaţiilor pe bază de nafta, reducerile corespunzătoare sînt de la 60—66 ore, la 22 ore, şi de la 720 t, la 360 t nafta.

Presupunînd că preţul gazelor este de $3/mil. Btu şi al naftei $6/mil. Btu, aceste reduceri se traduc în economii, la punerea în funcţiune, de aproximativ 40 000 $ pentru instalaţiile pe bază de gaze naturale şi de 90 000 $ pentru cele pe bază de nafta. Aceasta înseamnă că faza 1 se acoperă în mai puţin de două porniri (prin pornire se înţelege intervalul de timp dintre aprinderea primelor arzătoare din reformer şi închiderea încălzitorului de pornire de la convertizorul de amoniac.

S-a efectuat un studiu tehnologic detaliat al condiţiilor şi metodelor de punere în funcţiune şi, după optimizare, s-au redus consumurile de materii prime, combustibil, abur şi apă, ca şi vitezele la compresor şi pompe.

O parte considerabilă din economiile realizate în faza 1 se datoresc faptului că viteza de încălzire a tuburilor reformerului creşte de la 50°C, la 150° C/oră. Conform experienţei, această practică ar trebui să mărească tensionarea şi deci să reducă durata de funcţionare a tubului. Atît lucrările teoretice, cît şi cele practice, au demonstrat, însă, că viteza de încălzire şi răcire a tubului reformerului are un efect redus asupra duratei sale de utilizare. S-a calculat, de fapt, că o viteză înaltă de încălzire, de exemplu de 170°C pe oră, are efecte chiar mai puţin dăunătoare decît o viteză redusă de încălzire, de exemplu, de 80°C pe oră. Deteriorările la încălzire şi la răcire se produc numai dacă gradientul de temperatură din peretele tubului este prea mare, aşa cum se va întîmpla dacă încălzirea în exteriorul tubului se face mai rapid decît în interiorul lui, deoarece aceasta va cauza tensionarea suprafeţei interioare.

Lucrările de cercetare, efectuate de Batelle Institute of Welding Technology asupra tuturor aspectelor legate de solicitări termice şi de presiune ca şi de forţele de întindere şi compresiune, au arătat că, în cadrul procedurii accelerate de punere în funcţiune cu un consum energetic redus, combinarea tehnicilor de încălzire şi răcire, precum şi temperaturile mai joase din pereţii tuburilor ajută la reducerea deteriorării peretelui tubului.

Viteza de încălzire are un efect redus asupra gradientului de temperatură atîta timp cît încălzirea este controlată în mod corespunzător. Metoda impune operatorului un program regulat de stingere a arzătorului. Trebuie să se specifice poziţiile şi programarea în timp a întreruperilor arzătoarelor individuale ca şi presiunile mai joase de aprindere. Scopul este să se aprindă un număr maxim de arzătoare, înainte de a interveni aburul în proces. Aceasta asigură o temperatură medie constantă a tuburilor de ambele părţi ale coloanei verticale, pentru a reduce la minimum curbarea coloanei verticale.

În ceea ce privește izolațiile, toți producătorii de vîrf, de cărămizi și mortar, au declarat că, orice material „răcit" cum trebuie, poate fi încălzit, în condiții de siguranță, cu 170°C/oră. Printre acestea, se numără și izolațiile care se toarnă, utilizate pe scară largă în secțiunile de convenție ale reformerului, ca și izolațiile prin acoperire.

Toți producătorii importanți de catalizatori au declarat că au studiat procedeul accelerat de punere în funcțiune cu consum redus de energie și au considerat că nu sînt afectați catalizatorii lor în mod negativ de acesta. Teoria este sprijinită de experiența acumulată în peste 112 porniri efectuate pe plan mondial, în care acest procedeu s-a utilizat fără efecte negative.

Blocurile—arzător convenționale se usucă la temperaturi foarte ridicate încă în cursul procesului de producție și producătorii au arătat că o creștere cu 170°C/oră a temperaturii nu ar trebui să pună probleme. Un bloc fibros de greutate redusă, recent introdus, nu a prezentat aproape de loc fisuri ca urmare a șocurilor termice.

Faza 2. Condițiile economice nu au fost propice — într-o anumită perioadă — investițiilor în instalații complet noi de amoniac, din cauza investițiilor mai mari de capital și marjelor reduse dintre costuri și prețuri. În loc de investiții noi s-a manifestat un interes deosebit pentru modernizări, ca o metodă mai ieftină de aducere a eficienței energetice a instalațiilor mai vechi la nivelul standardelor curente ale instalațiilor noi, ca și pentru mărirea capacității acestora.

Programul Pritchard, de modernizare a instalațiilor de amoniac, se poate adapta la instalații de toate configurațiile și din toate perioadele și se pot adapta la fiecare instalație și amplasament. Prima treaptă a fazei a 2-a constă în studiul condițiilor existente de exploatare a instalației și în stabilirea limitărilor sau a posibilelor limitări. După o evaluare atentă a procesului, se recomandă cîteva opțiuni de modificări, în vederea îmbunătățirii eficienței și profitabilității, și, dacă acestea sînt aprobate, ele se dezvoltă într-un pachet complet de modernizare.

Fiecare pachet fiind dezvoltat special pentru o anumită instalație, este dificil de dat detalii, însă metodologia procesului se poate ilustra prin îmbunătățirile aduse în unele zone. La instalația de reformare, tuburile HK-40 se pot înlocui adeseori, cu tuburi cu diametru mai mare, cum ar fi tuburile modificate HP. Aceasta are ca rezultat căderi mai mici de presiune, o capacitate mai mare, un flux mai mic de căldură și o viață mai lungă a tuburilor. Modernizările care se bucură de succes au ca rezultat, de obicei un raport mai mic abur/carbon și reduc necesarul de energie electrică la sinteza amoniacului și refrigerare. Aceasta modifică cerințele la balanța termică în secțiunea de convecție. Căldura se poate redistribui, mărindu-se temperaturile de preîncălzire ale aerului și amestecurilor de alimentare, și prin înlocuirea preîncălzitorului de apă pentru boiler cu un saturator pentru gazele de alimentare. Aceasta reduce temperaturile la coșul instalației de reformare, realizîndu-se o creștere corespunzătoare a eficienței.

Procedeele îmbunătățite de înlăturare a dioxidului de carbon includ cerințe reduse de căldură de valoare inferioară și, în unele soluții de modernizare, s-au eliminat, atît refierbătoarele pentru gazul de proces, cît și pentru condensul de abur. Aceasta înseamnă că se poate reduce raportul abur/carbon, deci are loc o ardere redusă și curgerea masei fluide la instalația de reformare, ceea ce permite, fie creșterea cantitativă a materialului trecut prin instalație, fie scăderera consumului de enregie, în funcție de dorința operatorului.

Modificările la bucla de sinteză au, de obiecei, ca rezultat, un necesar mai mic de energie electrică, la sinteza amoniacului și la refrigerare, și o recuperare mărită a căldurii reziduale. Printre modificările standard, se numără instalarea uscătoarelor de gaze de sinteză, adăugarea unui convertizor paralel sau modificarea convertizorului axial existent pentru un flux radial.

În cazurile în care costurile energiei electrice sînt mai mici decît cele legate de producerea aburului, înlocuirea turbinelor cu abur, cu motoare electrice, poate fi tentantă, deoarece sînt mai sigure în funcționare. Se pot lua în considerație și turbinele cu gaze; gazele fierbinți de la evacuare se pot utiliza la oxidare în intalația de reformare, avînd ca rezultat economii de energie suplimentare.

Recuperarea hidrogenului din gazele de purjare, cu ajutorul membranelor, sitelor moleculare sau prin sisteme criogenice, poate mări capacitatea și economisi energie.

Faza 3—4. Perioada în care se recuperează investițiile unei modernizări este critică, astfel încît, o modernizare trebuie planificată cu multă grijă în contextul programului operatorului. Acest deziderat se realizează prin trimiterea unei echipe experimentate, care să studieze cu acuratețe facilitățile existente, să confirme scopul lucrărilor, să facă toate măsurătorile necesare la fața locului, să adune toate informațiile necesare, referitoare la exploatare.

Nitrogen nr. 176. 1988, p. 22.

C.C.

Recuperarea căldurii în instalațiile de acid azotic. I

Schimbările chimice intervenite în transformarea, la scară industrială, a amoniacului în acid azotic au loc în două trepte, care acționează la temperatură înaltă și, respectiv, scăzută. În proiect, în treapta la temperatură înaltă, amoniacul este ars în aer pentru a se produce un amestec de gaze de combustie conținînd oxid de azot (NO). Acesta este răcit și, în secția cu temperatură scăzută, oxidul de azot reacționează cu mult oxigen pentru a da dioxid de azot (NO_2), care este absorbit în apă pentru a produce acid azotic (HNO_3). Procedeul actual este oarecum mai complicat și instalațiile de acid azotic sînt considerabil mai elaborate decît acest proiect, foarte simplu, care a fost sugerat. Din produsele posibile, diverse provenite de la combustia amoniacului în aer, predomină azotul molecular. Pentru a accelera reacția care produce oxid de azot, amestecul amoniac/aer este trecute printr-un suport din plasă metalică incandescentă, din platină, cu conținut de aproximativ 10% rodiu, astfel conceput, încît să fie o compoziție catalitică optimă. Căldura de reacție menține temperatura suportului. În practică, este nevoie de 60% exces stoichiometric de oxigen pentru a asigura conversia maximă și, în prezența acestuia, poate fi oxidată o parte din oxidul de azot, la dioxid de azot.

Reacția de oxidare fiind reversibilă, poziția echilibrului este profund influențată de temperatură. Dacă dioxidul de azot va fi format la temperaturi de peste 800°C, care este aproximativ temperatura cea mai mică posibilă a plasei metalice într-o instalație de acid azotic (cele mai multe funcționează la temperaturi considerabil mai mari) este necesar să se răcească amestecul de gaze, la 200°C sau mai puțin, pentru a se asigura o conversie cu un echilibru rezonabili Reacția este, de asemenea, lentă, deș) (spre deosebire de multe reacții chimicie, viteza sa este intensificată în loc să fie diminuată, prin scăderea temperaturii. După ce a intrat în contact cu apa, pentru a produce acid azotic, amestecul de gaze este răcit la aproximativ temperatura mediului ambiant. La această temperatură scăzută, dioxidul de azot formează rapid echilibrul cu dimerul său, tetraoxidul de azot, concentrația echilibrului fiind mărită prin scăderea temperaturii.

Această dimerizare este eficientă din două motive: primul, din cauză că în stadiul de absorbție tetraoxidul de azot reacționează mult mai ușor decît dioxidul de azot; al doilea, dimerizarea intensifică oxidarea oxidului de azot la dioxid de azot cu micșorarea efectivă a concentrației tipului de produs și, astfel, exercită favorabil efectul acțiunii maselor asupra echilibrului său. Acești oxizi, în reacția cu apa, dau un amestec de acizi nitric și nitros.

Acidul nitros este instabil și se descompune aproape instantaneu, înapoi, la oxidul nitric.

În general, totuși, reacția este:

$$3N_2O_4 \text{ (sau } 6NO_2) + 2H_2 \rightleftharpoons 4HNO_3 + 2NO$$

Această ecuație arată că pentru fiecare mol de dioxid de azot, care reacționează cu apa, se regenerează o treime de mol de oxid de azot. Acesta este necesar să reacționeze cu mai mult oxigen, înainte de a putea reacționa cu mai multă apă,

cînd o treime din acesta se va regenera încă o dată cu oxid de azot. Este, astfel, imposibil teoretic de a îndepărta complet oxidul de azot din fluxul de gaze, prin spălarea acestuia cu apă. Instalaţia de absorbţie este astfel proiectată încît să aibă mai multe trepte de contact gaz/lichid pentru a aduce conţinutul de oxizi de azot al gazului de proces la un nivel mai scăzut decît este posibil din punct de vedere economic. Mai mult, din cauză că reacţia dintre oxidul de azot şi oxigen este de ordinul doi faţă de oxidul de azot, însă numai de ordinul unu faţă de oxigen, reacţia devine progresiv mai lentă, pe măsură ce concentraţia oxizilor de azot scade. Creşterea concentraţiei de oxigen nu poate compensa decît parţial efectul scăderii concentraţiei oxidului de azot şi acest lucru ar trebui făcut în orice caz, cu oxigen pur sau concentrat, costisitor, deoarece, dacă s-ar utiliza aer suplimentar, efectul de diluare a conţinutului său de azot ar anula efectul folositor al oxigenului suplimentar introdus.

Reoxidarea oxidului de azot este, de fapt, ultimul factor limită în ceea ce priveşte eficienţa în stadiul de absorbţie, în orice instalaţie de acid azotic. În general, reacţia de oxidare este de ordinul trei, cu alte cuvinte, viteza reacţiei este proporţională cu produsul dintre pătratul presiunii parţiale a oxidului de azot şi presiunea parţială a oxigenului. Astfel, crescînd presiunea în secţia absorbţie/oxidare, se măreşte foarte mult viteza de oxidare. Aceasta înseamnă că viteza de oxidare poate fi mărită de aproximativ opt ori prin simpla dublare a presiunii de absorbţie. Creşterea presiunii are un efect termodinamic, folosit asupra echilibrului reacţiei. Astfel, în prezent, oxidul de azot produs în arzătorul de amoniac poate fi transformat în acid azotic mult mai eficient şi mult mai complet, într-o secţie mai mică de absorbţie/oxidare, cu cîteva trepte.

În prezent, legile de control al poluării, în multe ţări, cer ca instalaţiile de acid azotic să lucreze la parametrii standard (nu mai mult de 200 p.p.m.v. din totatul oxizilor de azot în gazul rezidual), care pot fi atinşi fără a se recurge la tratarea costisitoare a gazului rezidual, în secţia de absorbţie la presiune înaltă.

Nitrogen, nr. 177, 1989, p. 25.

C.C.

•cooperare-dezvoltare

În Belgia, la Tertre, societatea Kemiro va construi o nouă instalaţie pentru producerea azotatului de amoniu şi a azotatului de calciu şi amoniu. Capacitatea noii instalaţii va fi de 600 000 t/an produs şi investiţia pentru acest proiect a fost estimată la 77 mil. dolari.

Nitrogen nr. 175, sept-oct. 1988, p. 8

L.B.

Societatea Toyo Engineering va extinde complexul de amoniac-uree prin construirea în Ghorosal, Bangladesh, a unei instalaţii, care va intra în funcţiune în anul 1991. Instalaţia de amoniac va fi extinsă de la 218 000 la 272 000 t/an, iar cea de uree, de la 375 000 la 469 000 t/an.

Nitrogen nr. 175, sept-oct. 1988, p. 8.

L.B.

O nouă instalaţie pentru fabricarea azotatului de amoniu va fi construită la Ambes, Franţa, de către societatea Krebs and Cie. Instalaţia va avea o capacitate de 1 500 t/zi, va utiliza procedeul NSML pentru fabricarea acidului azotic şi va intra în producţie în anul 1990.

Nitrogen nr. 175, sept-oct. 1988, p. 8.

L.B.

În India se va extinde capacitatea de producere a îngrăşămintelor cu azot de-a lungul conductei de gaz natural Hazira-Bijaipur-Jagdishpur. Societatea Indian Farmers Fertilizer Cooperative intenţionează să dubleze capacitatea complexului de la Aonla, construind o nouă instalaţie de fabricare a ureei, cu o capacitate de 1 350 t/zi, şi două instalaţii de producere a ureei, fiecare fiind capabilă să producă 1 100 t/zi. Extinderile includ, de asemenea, instalaţii pentru generarea aburului, tratarea apei şi manipularea produsului. Costul proiectului este estimat la 385,6 mil. dolari.

Nitrogen nr. 175, sept-oct. 1988, p. 10.

L.B.

Cele două instalaţii de producere a ureei de la Severnside, Marea Britanie, au intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1988. Ambele utilizează tehnologia pusă la punct de societatea ICI. Decizia de a se costrui două instalaţii mai mici în loc de una mare s-a luat ca urmare a estimărilor că se vor reduce la jumătate cheltuielile de construcţie.

Nitrogen nr. 175, sept-oct. 1988, p. 11.

L.B.

Societatea Degussa va mări capacitatea de fabricare a metioninei din S.U.A. de la 34 000 la 50 000 t/an. De asemenea, va construi o nouă instalaţie pentru fabricarea acroleinei, cu o capacitate de 36 000 t/an. Aceasta va intra în funcţiune în anul 1990 şi va folosi un procedeu de oxidare a propilenei pus la punct de societatea Degussa.

Informations Chimie 294, mai 1988, p. 137.

L.B.

Societatea Conteka, o filială comună a societăţilor Eka Nobel, Suedia şi Contr SA, Luxemburg, a început să construiască, la Delfzijl, Olanda, o instalaţie pentru fabricarea zeoliţilor, destinaţi operaţiilor de absorbţie şi schimb de ioni. Instalaţia se va baza pe o tehnologie nouă de producere a zeoliţilor speciali şi va intra în funcţiune în acest an.

Informations Chimie, nr. 294, mai 1988, p. 137.

L.B.

Societatea spaniolă Tecnicas Reunidas a obţinut un contract în valoare de 20 mrd. pesetas în vederea construirii unei instalaţii pentru fabricarea materiilor prime pentru detergenţi. Uzina, care va fi implantată la Lushun, provincia Liaoning, va intra în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie, nr. 294, mai 1988, p. 138.

L.B.

În Texas, la Seadrift, societatea Union Carbide va mări capacitatea de fabricare a polietilenei prin construirea unei noi instalaţii cu o capacitate de 240 000 t/an. Capacitatea actuală, este de 1 mil. t/an. Noul reactor bazat pe un procedeu Unipol va intra în funcţiune în acest an. Unipol are intenţia să mărească şi capacitatea altor uzine americane, ajungînd la o capacitate globală de 1,5 mil. t/an în anul '90.

Informations Chimie, nr. 294, mai 1988, p. 138.

L.B.

Societatea Toyo Engineering va construi în U.R.S.S. o instalaţie pentru fabricarea etilenglicolului. Aceasta va fi amplasată la Nzhnehamsk, va avea o capacitate de 60 000 t/an şi va costa 5,4 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 295, iun. 1988, p. 62.

L.B.

În insula Hainan din R. P. Chineză, societatea Enichem va construi un complex petrochimic în valoare de 800 mil. dolari. Complexul prevede o instalaţie de cracare a ţiţeiului cu o capacitate de 250 000 t/an, şi instalaţii de fabricare a polietilenei, polipropilenei şi butadienei. Complexul va intra în funcţiune peste 3 ani.

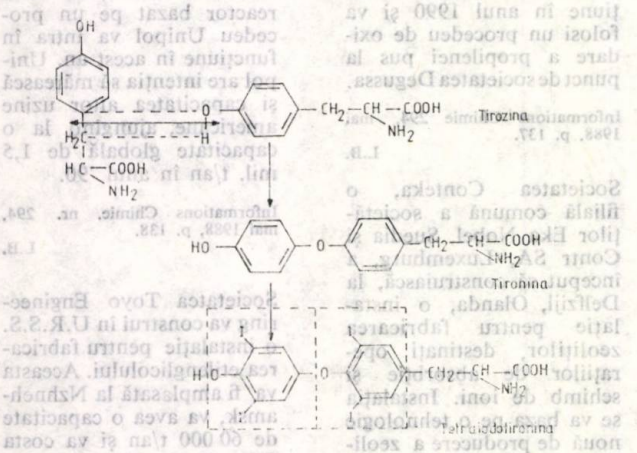
Informations Chimie, nr. 296, iun-iul. 1988, p. 84.

L.B

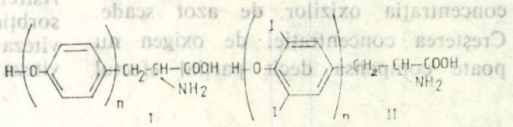
Biodimerizare. V

Există numeroase cazuri în care procesul formării biodimerului implică un şir de transformări, uneori greu de pus în evidenţă. Alteori, cînd domeniul de cercetare a permis-o, aceste multiple etape au fost puse în evidenţă cu foarte mare exactitate. Şi într-un caz şi în celălalt se constată că formarea dimerului respectiv este un proces suficient de complicat, pentru a face obiectul unui efort de sinteză deosebit din partea biosistemului generator. Un efort de sinteză va avea semnificaţia incontestabilă a unui flux informaţional cu atît mai cert, cu cît este mai pronunţat sub raportul numărului căci probabilitatea ca o singură reacţie chimică să traducă un anumit rol al compusului format poate să fie redusă şi respectivul rol discutabil. Nu acelaşi lucru se va putea afirma despre o succesiune de reacţii, în cursul cărora, se va menţine direcţia formării unui compus. Într-o asemenea situaţie, se va impune concluzia eă procesul este rezultatul acţiunii dirijate a unui sistem, iar rezultatul său corespunde unei necesităţi a acelui sistem. În unele din aceste situaţii, compusul format nu mai pune probleme din punctul de vedere al rolului său în biosistemul generator, deoarece este vorba de un biodimer al cărui rol este binecunoscut. Un asemenea exemplu deosebit de limpede este hormonul tiroidian tiroxina, tetraiodotironina sau, mai pe scurt, T_4. Formarea sa apare astăzi ca o necesitate absolută şi toate etapele sintezei sale în diferitele biosisteme, practic nu mai necesită clarificări.

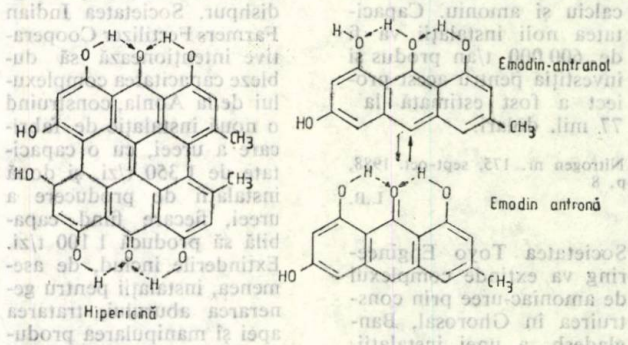
În acest caz, procesul decurge în două etape principale (fiecare la rîndul ei avînd mai multe trepte) care pot fi reprezentate, în principiu, destul de sugestiv ca în schema de mai jos (în prima reacţie, săgeata amficefală indică legăturile care se rup, iar liniile punctate, legăturile care se vor forma):



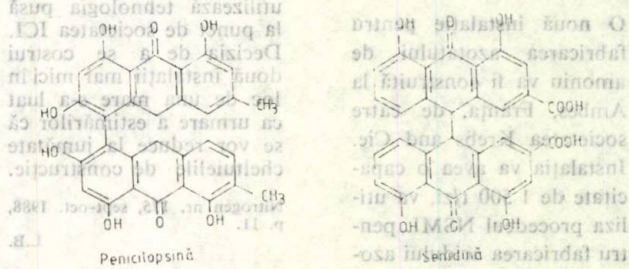
După cum se observă, prima etapă constă în substituirea unui atom de H fenolic printr-un radical *p*-hidroxifenilic (această etapă chiar şi are un mecanism radicalic). Faptul are semnificaţia foarte clară a importanţei acestei zone structurale a viitorului dimer, căci, aşa cum se observă în structura finală a compusului, unitatea repetitivă (încadrată în schemă prin linii punctate) derivă tocmai de la structura oxifenilică. Este semnificativ faptul că tirozina, „monomerul", acestui proces (mai exact acestei căi metabolice) este un compus cu un statut monomeric dintre cele mai categorice (căci, pentru proteine, codul genetic este o asemenea dovadă în cazul aminoacizilor codificabili.) Dar, în această situaţie, structura monomerică o constituie zona *p*-oxifenilică a aminoacidului. De asemenea, în etapa a doua (a halogenării), substituentul care impune nucleului poziţia halogenului nu este radicalul alchilic $-CH_2-CH-COOH$ ci atomul
NH_2
de oxigen (situaţia este aceeaşi chiar şi în cazul tirozinei, şi nu numai în cazul iodului; derivaţii bromuraţi au structuri analoage). Se cunosc şi derivaţii mono- şi diioduraţi ai tirozinei (ei apar în unii corali), dar atunci cînd urmează a se forma tiroxina, se porneşte întotdeauna de la tirozină, niciodată de la derivaţii săi ioduraţi (cu toate că o asemenea cale nouă ar părea mai economică). Iodurarea decurge prin intermediul unui sistem enzimatic oxidativ (o iodoperoxidază). Desfăşurarea specifică a acestei dimerizări (diferită de cea a tirozinei într-un sistem de reacţie de tip polipeptidic) împreună cu importanţa incontestabilă a dimerului pentru organismul care o sintetizează, reprezintă argumente suficient de puternice şi, mai ales, foarte clare că, în acest caz, este vorba de un proces de biodimerizare (şi anume biodimerizare cu deleţie) şi că eventuala continuare a procesului (ca biotrimerizare, de exemplu) este un nonsens şi contravine scopului urmărit. Formarea unui compus de forma I sau II, nu numai că nu a fost observată vreodată, dar ea a părut atît de ilogică, încît nici nu s-a pus problema obţinerii sale prin sinteză abiogenă:



Ne aflăm prin urmare într-unul din acele puţine cazuri în care logica viului apare ca foarte evidentă, ea legitimînd starea biodimerică drept independentă de o eventuală stare polimerică (pe care acum logica viului o sancţionează ca lipsită de sens fiziologic). Există şi situaţii în care starea biodimerică apare ca o consecinţă a unei structuri simetrice (cum este cazul hipericinei din *Hypericum perforatum* şi din alte hyperaceae) dar este rezultatul unui şir de reacţii care ar justifica structura complexă a moleculei:



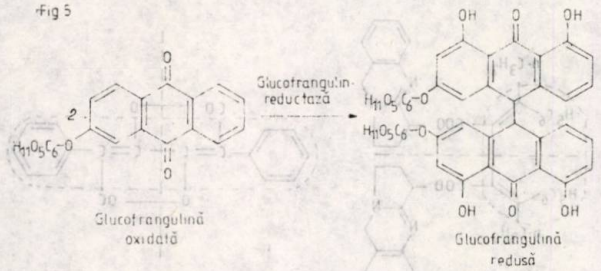
Într-adevăr dimerizarea este procesul principal, în *Hypericum perforatum* (şi în fructele de *Rhamnus cathartica)*, în care se găseşte emodin-antranolul, „jumătatea" hipericinei. Nici izomerul său, emodin-antrona (care s-ar forma prin izomerizarea transanulară), nu lipseşte din unele plante cum ar fi *Rahmnus crenata* (scoarţa) sau *dahurica* (fructe proaspete). Derivaţi antrachinonici foarte asemănători au fost găsiţi în multe plante (în mulţi fungi şi licheni în special). Astfel, în fructele de Senna (din *Cassia angustifolia)* a fost găsită senidina, cu următoarea structură:



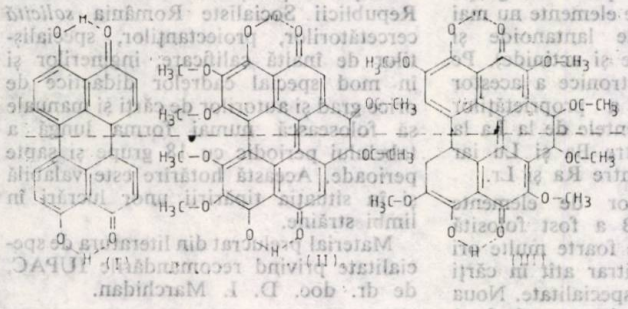
în care, ascendenţa antrachinonică şi formarea dimerizantă sînt mai mult decît evidente. Acelaşi lucru poate fi constatat şi în cazul penicilopsinei, formulate mai sus, care se găseşte în mediul de cultură a fungului *Penicilopsis claviaefor-*

mis, cu rezerva că asemănarea cu hipericina este mult mai pronunțată putînd fi denumită diemodin-antronă sau diemodin-antronol (căci izomeria transanulară nu poate fi exclusă, nici în acest caz, din rîndul evenimentelor metabolice posibile). În fine, se remarcă, referitor la formarea senidinei, că schema dimerizării sale inițiale se regăsește în multe plante care sintetizează glicozizi antrachinonici (cazul prezenței în aceeași plantă a glucofrangulinei oxidate și reduse este dintre cele mai elocvente):

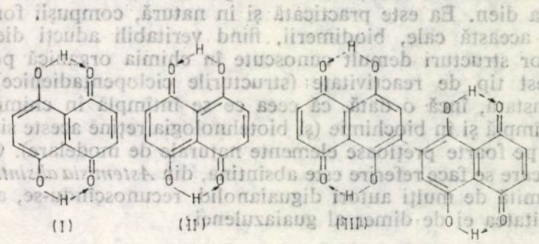
Fig 5

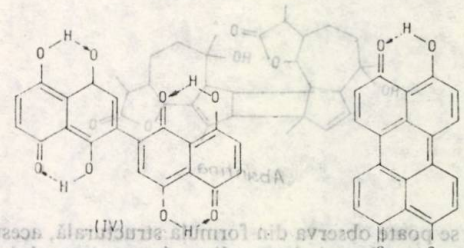


Desfășurarea sintezei ulterioare, pînă la compuși de tipul hipericinei, nu pare foarte complicată (în sensul că ea nu ar fi decît o continuare pe calea dimerizării reducătoare și în celelalte nuclee). Dacă desfășurarea unei asemenea sinteze pare inteligibilă, nu aceeași este situația în privința înțelegerii necesității formării unor asemenea compuși policiclici condensați. Despre ei se afirmă, în general, că ar fi carcinogenici. Greu de admis că asemenea afirmație ar fi valabilă pentru hipericină. Mai mult, prezența ei determină la planta respectivă, proprietăți dintre cele mai utile și, în același timp, incompatibile cu carcinogeneza, proprietăți cicatrizante, dezinfectante, regenerative hepatice, anticongestive etc. Insistența sintezei compușilor cu același plan structural, nu derivă din pornirea regnului vegetal de a promova procesele neoplazice. Poate că acești biodimeri (nici în acest caz polimerizarea nu pare posibilă) necesită un studiu și o înțelegere mai bună a biosistemelor. Nu orice concentrare de electroni π aromatici conduce la cancer. Viața a găsit geometria de excludere a cancerului tocmai prin asemenea structuri policiclice condensate. Pe această cale, în natură se mai formează și alte structuri policiclice condensate și compuși de tipul chinhidronelor intramoleculare, cum sînt: 4,9-dihidroxi-perilen-3,9-chinona (I) formată în *Daldinia concentrica*, elsinocromul (II) și ficarona (III) din *Elsinoe annonae* și, respectiv, *Phyllosticta caryae* cu structurile:

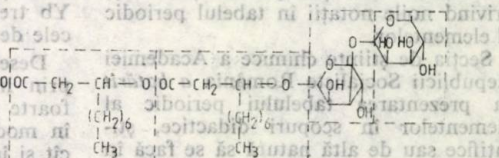


Se constată că acești dimeri cu structuri de chinhidrone intramoleculare prezintă: a) legături de hidrogen caracteristice, care închid cicluri chelatice; b) substituenți $-OCH_3$, adică $-OH$ blocați prin alchilare ($-CH_3$), astfel încît să nu existe posibilitatea izomerizării sau oxidării la alt tip de compus chinonic; c) structură care confirmă poziția taxonomică a producătorului. Această ultimă trăsătură constituie un foarte important element de taxonomie biochimică, ilustrînd principiul general, că un biosistem este capabil să sintetizeze compuși cu atît mai complecși (ca structură), cu cît este și structura lui mai complexă; cu alte cuvinte, conținutul informațional al unui biosistem se reflectă în conținutul informațional al produselor activității sale. Fungul *Daldinia concentrica* sintetizează perilenchinona, această sinteză necesitînd, în varianta cea mai simplă, 1,8-dihidroxinaftalină, iar plantele superioare *Elsinoe annonae* și *Phyllosticta caryae* sintetizează perilenchinone de același tip, dar mai complicate, care necesită monomeri mai dificil de sintetizat (mai multe etape). În același sens este și exemplul indigo-purpură antică. Aparte de cele menționate, este interesant să se privească, în paralel, structura și formarea acestor perilenchinone cu structura și formarca naftazarinei (I și II) și a derivatului său natural dimer-protoactinorhodina (III și IV):

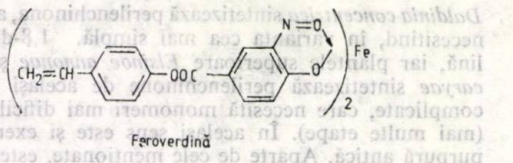




Avînd în vedere imposibilitatea separării funcțiunilor (chinonică și fenolică) celor 2 nuclee din molecula naftazarinei, se opinează pentru o structură de tip II (și IV) considerată mult mai simetrică, mai stabilă și mai concordantă cu proprietățile substanței (inclusiv tautomerizarea chinon-fenolică). În acest fel, dimerul realizează o structură care îl individualizează pînă la minimalizarea individualității monomerilor utilizați la edificarea sa. Pentru perilenchinona simplă, produsă de *Daldinia concentrica* (sau *Hypocrella bombusii*) este posibilă formularea (V) de tip propus pentru naftazarină. În cazul elsinocromului și ficaronei, acest lucru nu mai este admisibil cu tot atîta ușurință, efectele substituenților făcînd improbabilă o structură de tip (V). Există și cazuri de biodimeri foarte interesanți prin structurile lor, adevărate „fosile biochimice" care surprind momente de legătură între metabolisme de mult despărțite. În acest sens se menționează o curioasă substanță de rezervă, prezentă în metabolismul arhaic al unor bacterii, de exemplu, polihidroxibutiratul (compus cu foarte interesante implicații biotehnologice). Azi, polihidroxi-acizii nu mai sînt compuși de rezervă. Totuși, în mediile de cultură ale unor bacterii *(Pseudomonas)* apare un dimer de acest tip:

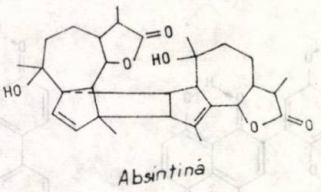


Acest compus este un dimer al acidului 1-ß-hidroxicaprinic, glicozilat (un fel de acilare) cu 2 moli de rammoză (tot cu un dimer, fiind un diramnozid). În această situație dizaharida interzice policondensarea, la extremitatea acilabilă (OH) a dimerului, tinzînd să permanentizeze starea dimeră (sau cel puțin să oblige orientarea procesului policondensării spre extremitatea acilantă a dimerului, $-COOH$). Trebuie reținut faptul că biodimerizarea îmbracă formele cele mai neașteptate. În acest sens, două clase de biodimerizări par exemple deosebit de elocvente. Prima este dimerizarea prin complexare, cum este cazul feroverdinei identificate în mediile de cultură ale unor specii de *Streptomyces*:



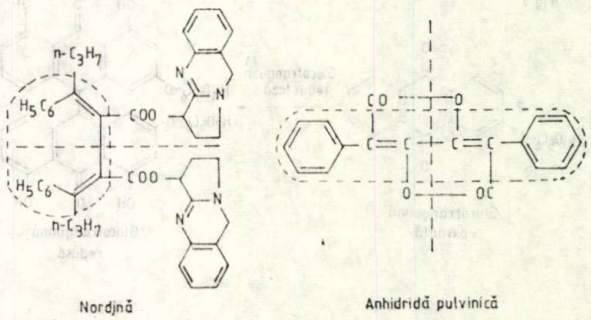
Feroverdină

Dacă primul exemplu amintea de chimia complecşilor, cel de-al doilea aminteşte sinteza organică cea mai clasică: sinteza dien. Ea este practicată şi în natură, compuşii formaţi pe această cale, biodimerii, fiind veritabili aducţi dien ai unor structuri demult cunoscute în chimia organică pentru acest tip de reactivitate (structurile ciclopentadienice). Se constată, încă o dată, că ceea ce se întîmplă în chimie, se întîmplă şi în biochimie (şi biotehnologia reţine aceste situaţii ca pe foarte preţioase elemente naturale de modelare). Cazul la care se face referire este absintina, din *Astemisia absinthium*, numită de mulţi autori diguaianolid, recunoscîndu-se, astfel, calitatea ei de dimer al guaiazulenei:



Absintină

Aşa cum se poate observa din formula structurală, acest compus este rezultatul unei sinteze dien, dar nu între doi monomeri identici. Diferenţa rezidă în poziţia celor două legături duble din structura *c*-pentadienică). Acest fapt sugerează că mecanismul acestei adiţii dienice decurge în paralel cu, sau este precedat de o izomerizare a structurii ciclopentadienice (două sinteze care să conducă la cei doi izomeri atît de apropiaţi nu par probabile). Este bine să se reţină că absolutizarea rolului principiului simetriei în interpretarea originei unei structuri de produs natural poate, uneori, să conducă la concluzii eronate, cum ar fi considerarea ca biodimeri a unor compuşi naturali, care, în realitate, nu au această calitate. În acest sens, este ilustrativ exemplul a 2 compuşi simetrici de tip butadienic (nordina din *Daemonorops draco* şi anhidrida pulvinică din numeroşi licheni), care, deşi prezintă o anumită simetrie binară, nu sînt totuşi biodimeri în sensul genetic al termenului (nu se formează prin cuplarea a două jumătăţi):



Nordină

Anhidridă pulvinică

Pentru a se putea observa mai bine elementele semnificative de structură ale celor două sisteme difenil-1, 4-butadienice, în figură, structurile butadienice au fost marcate printr-o elipsă punctată, iar simetria binară a fost evidenţiată printr-un ax de simetrie.

NEGOESCU, I. ş.a. „Biochimia hormonilor tixoidieni", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1971.

BADEA, C., „Biochimie vegetală", III, Ed. Academiei R.S.R. Cluj, 1966.

SASSON, A., „Biotehnologiile: sfidare şi promisiuni". Trad. din l. franceză. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.

M. ZAMFIR

Tabelul periodic al elementelor

Colectivul de nomenclatură chimică din cadrul Secţiei de ştiinţe chimice a Academiei Republicii Socialiste România, întrunit la data de 19 aprilie 1989 în şedinţă de lucru a secţiei, a luat în discuţie propunerea Comisiei pentru nomenclatură în chimia anorganică (CNIC; II, 2) din cadrul Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC), privind noile notaţii în tabelul periodic al elementelor.

Secţia de ştiinţe chimice a Academiei Republicii Socialiste România *a hotărît* ca prezentarea tabelului periodic al elementelor în scopuri didactice, ştiinţifice sau de altă natură să se facă în ţara noastră în conformitate cu recomandările Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) la care ţara noastră prin Academia Republicii Socialiste România este parte.

În acest scop se va utiliza numai forma lungă a tabelului periodic aşa cum este prezentată în figura alăturată. În acest sens, tabelul periodic al elementelor va fi constituit din şapte perioade şi 18 grupe de elemente. Desemnarea acestora se va face prin cifre arabe drepte de la stînga la dreapta de la 1 la 18. Elementele din grupa scandiului vor fi Sc, Y, Lu şi Lr urmînd ca elementele La-Yb şi Ac—No să fie prezentate din considerente practice, separat, ca făcînd parte din grupa a 3-a (cele două serii de elemente nu mai primesc denumirile de lantanoide şi actinoide sau lantanide şi actinide). Pe baza configuraţiei electronice a acestor elemente precum şi a proprietăţilor fizice şi chimice, elementele de la La la Yb trebuie incluse între Ba şi Lu iar cele de la Ac la No între Ra şi Lr.

Desemnarea grupelor de elemente prin literele A sau B a fost folosită foarte mult timp şi de foarte multe ori în mod confuz şi arbitrar atît în cărţi cît şi în publicaţii de specialitate. Noua notare a grupelor de elemente de la 1 la 18 elimină orice posibilitate de confuzie şi nu împiedică realizarea unui limbaj comun între chimişti şi fizicieni în cadrul studiului stării solide. Unul din aceste exemple îl constituie semiconductorii III/V. Proprietăţile acestor materiale, în orice caz, derivă din structura lor electronică şi cristalină şi nu din modul în care sînt etichetate coloanele tabelului periodic. În urmă cu 60 de ani, I. N. Longinescu a propus de asemenea folosirea unei forme lungi cu 16 grupe a tabelului periodic al elementelor în chimia analitică.

Secţia de ştiinţe chimice a Academiei Republicii Socialiste România *solicită* cercetătorilor, proiectanţilor, specialiştilor de înaltă calificare, inginerilor şi în mod special cadrelor didactice de orice grad şi autorilor de cărţi şi manuale să folosească numai forma lungă a tabelului periodic cu 18 grupe şi şapte perioade. Această hotărîre este valabilă şi în situaţia tipăririi unor lucrări în limbi străine.

Material prelucrat din literatura de specialitate privind recomandările IUPAC, de dr. doc. D. I. Marchidan.

Bibliografie

FLUCK, E., Pure and Applied Chemistr y,. 60, nr. 3, 1988, p. 431.

FLUCK, E., şi RUMPF, K., Chemie in uns. Zeit, 20, 1986, p. 111.

FLUCK, E., Chemiker-Zeitung, 111, 1987, p. 7.

BUSCH, D. H., Chemistry International, 9, nr. 2, 1987, p. 49.

BUSCH, D. H., Chemistry International, 11, nr. 2, 1989, p. 57.

* * * Rev. Chim, (Bucureşti), 33, nr. 9, 1982, p. 874.

LONGINESCU, I. N., Système périodique des éléments et chimie analitique. Société de Chimie Physique. Extrait du Procès-Verbal de la Séance du 12 Juin 1929. Paris.

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

PERIOADA \ GRUPA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno										

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

În conformitate cu hotărîrea Secției de Științe Chimice a Academiei Republicii Socialiste România și a recomandărilor Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), Comisia CNIC; II, 2.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Un sistem de programe pentru calcularea echilibrelor de faze sub presiune ridicată — Aplicarea la substanţe cu date critice necunoscute. Cunoaşterea echilibrelor de faze are deosebită însemnătate pentru procese de separare determinate de echilibre (rectificarea, absorbţia, extracţia etc.), deoarece echilibrele de faze determină forţa motoare şi limitele transportului de masă. Pentru procese care se desfăşoară sub presiuni ridicate (extracţia cu gaze, piroliza sub presiune, procedeele de hidrocracare etc.) sînt necesare date referitoare la echilibrele de faze sub presiune ridicată. Deoarece determinarea experimentală este anevoioasă şi costisitoare, s-a încercat obţinerea unor asemenea date prin calcul. Metoda cea mai dezvoltată este aplicarea unor relaţii de stare, Sistemul de programe propus permite folosirea a trei relaţii de stare diferite: relaţia Redlich-Kwong-Hederer, relaţia Peng-Robinson şi relaţia Peng-Robinson cu parametrii modificaţi. Parametrii relaţiei RK-Hederer sînt determinaţi prin adaptarea la datele PvT experimentale. La relaţia Peng-Robinson, parametrii sînt calculaţi pe bază de presiune critică, temperatură critică şi un factor acentric. Pentru multe substanţe, mai ales cele sensibile la temperatură, la care datele critice nu sînt cunoscute, parametrul a^* din relaţia Peng-Robinson a fost reformulat şi s-a stabilit o rutină pentru calcularea parametrilor *ac*, *b* şi *xo* din date PvT. Dacă se aleg aceleaşi puncte de adaptare ca la determinarea parametrilor pentru relaţia RK-Hederer, atunci cei trei parametri pot fi calculaţi şi din parametrii RK-Hederer existenţi. O comparare a celor trei ecuaţii de stare arată că, la calcularea volumelor molare de substanţe pure, rezultatele obţinute cu relaţia RK-Hederer la densităţi de lichide şi rezultatele obţinute cu relaţia Peng-Robinson la densităţi de gaze arată cele mai mici abateri faţă de datele experimentale. Relaţia Peng-Robinson cu parametrii modificaţi descrie mai bine faza gazoasă decît relaţia RK-Hederer şi faza lichidă mai bine decît relaţia Peng-Robinson, devierile medii fiind mai reduse. Ca exemple aplicative ale relaţiilor de stare sînt discutate diagramele *P*, x pentru sistemele binare hidrogen *m*-crezol, hidrogen sulfurat — toluen, oxid de carbon — dioxid de carbon, hidrogen—toluen la 269°C, dioxid de carbon — scalan la 70°C şi pentru sistemul ternar dioxid de carbo—etanol—apă la 150 bar şi 80°C. Se poate constata o bună concordanţă între datele calculate şi cele experimentale.

DOHRN, R. şi BRUNNER, G., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 2, febr. 1989, p. 65—68.

E.B.

O ecuaţie de stare pentru fluide polare sau nepolare conţinînd molecule mici sau mari. Teoria lanţurilor tari perturbate modificată: amestecuri. Se prezintă rezultatele derivate la extinderea teoriei lanţurilor tari perturbate modificate, MPHCT (Modified perturbed hard-chain theory) la amestecuri de componente polare şi nepolare. La baza ecuaţiei de stare stabilită stau teoria lui van der Waals generalizată şi teoria perturbaţiilor; ea este valabilă pentru toate densităţile de fluide. Noua ecuaţie de stare este o modificare a teoriei lanţurilor tari perturbate (PHCT) prin faptul că se consideră parametrul lui, Prigogine, *c*, dependent de temperatură şi nu o constantă, ca în PHCT. Ţinînd seamă de polaritatea moleculelor, trebuie luaţi în seamă termenii indicaţi pentru perturbaţii. Au fost folosite regule semiempirice de amestecare. Ecuaţia de stare rezultată conţine doi parametri binari, ambii (sau numai unul din ei) fiind folosiţi pentru calcularea compoziţiei fazelor coexistente. Sînt indicate valorile obţinute pentru parametrii binari ale MPHCT în cazul a cinci sisteme binare: hidrogen sulfurat—apă; metan—amoniac; etan—apă; metan—apă; bioxid de carbon—metanol. Calculele pentru sistemele hidrogen sulfurat—apă şi metan—apă au fost efectuate la două temperaturi diferite, folosind aceleaşi seturi de parametri binari. S-a dovedit că cei doi parametri binari nu sînt în mod particular dependenţi de temperatură. Se conclude că MPHCT este adecvată în calcule pentru descrierea compoziţiei unor faze coexistente în sisteme foarte asimetrice.

CIOCCA, G., NAGATA, I. şi BRANDANI, V., Ing. Chim. Ital., **25**, nr. 1—2, ian.-febr. 1989 (Supl. la Chim. Ind., **71**, nr. 1—2, ian.-febr. 1989), p.2—8.

E.B.

Fractali în chimia fizică. Conceptul de fractal, creat de Mandelbrot, are importante consecinţe pentru dezvoltarea chimiei fizice. Pornind de la ideea dimensiunii Hausdorff neîntregi, matematica fractală este un instrument eficace pentru descrierea structurilor şi proceselor neregulate în fizică şi chimie. Dimensiunea fractală D este definită în mod strict numai în domeniile autosimilarităţii şi în mod normal nu coboară sub dimensiunea de înglobare cu mai mult de unu. Dar sînt posibile şi valori mai mici ale lui D. dacă sînt tratate subgrupe ale obiectului fractal (dimensiunea subfractală). În afară de aceasta, se prezintă un model pentru corpurile solide poroase şi se arată că valoarea ariei de suprafaţă pentru obiectele fractale este o funcţie a abordării de măsurare. Dinamica atomilor şi moleculelor în solide şi pe suprafeţe poate fi descrisă utilizînd dimensiunea spectrală (o dimensiune fracţională sau dimensiunea fractonă) $Ds < D$. Difuziunea într-un sistem fractal are loc în general mai încet decît într-unul normal. Se arată că percolarea este guvernată de geometria fractală. Formarea multor agregate poate fi descrisă în termenii geometriei fractale. Dimensiunea fractală de reacţie. D_r, poate ajuta la înţelegerea unor probleme în cinetica de reacţie. Conceptul fractal poate avea importanţă şi pentru discuţia structurilor disipative şi a reacţiilor haotice.

SPINDLER, H. şi VOJTA, G., Z. Chem., **28**, nr. 12, dec. 1988, p. 421—427.

A.W.

Chemosorbţie subfractală pe platină dispersă. În vederea studierii dependenţei comportării la chemosorbţie a platinei disperse de mărimea cristalitelor s-a preparat un catalizator conţinînd platină fin cristalină, dar puţin dispersă atomar. Din datele experimentale ale chemosorbţiei selective a H_2 şi CO, din date de difracţie Röntgen şi din ecuaţii clasice s-au calculat cantitatea de gaz adsorbită pe un gram de catalizator, n_{ads}, precum şi valoarea medie a particulelor de Pt, $\overline{M}_1$, găsindu-se că n_{ads} scade rapid cu $\overline{M}_1$. O explicaţie a acestei comportări o oferă conceptul geometriei fractale, cu ajutorul căreia se calculează mărimea unei particule de Pt care conţine numai atomi de suprafaţă, $M_0 = 0{,}9$ nm. Faptul că suprafaţa particulelor de Pt prezintă faţă de chemosorbţia H_2 o dimensiune mai mică decît cea clasică (euclidiană) 2 constituie un exemplu pentru comportarea subfractală, care se explică prin eterogenitatea atomară a suprafeţei Pt. Subfractalitatea depinde atît de tratamentul preliminar al metalului, cît şi de felul adsorbatului. Cercetările arată că dimensiunea fractală se dovedeşte a fi un nou parametru semnificativ pentru caracterizarea metalelor disperse şi pentru reacţiile de suprafaţă ale acestora.

SPINDLER, H. şi SCHÖDEL, R., Z. Chem., **28**, nr. 12, dec. 1988, p. 449—450

A.W.

Studiul chemosorbţiei C_2H_4, CO şi PH_3 pe suprafaţa de zirconiu (0001). Făcînd apel la difracţia electronică de slabă energie şi la spectroscopia electronică Auger, s-au studiat, pentru prima dată, sistemele de chemosorbţie formate pe suprafaţa de zirconiu (0001), prin expunere la C_2H_4, CO şi PH_3, în regim Langmuir de la 1 la 10. Adsorbţia s-a realizat la temperatura ambiantă, urmată de o încălzire pentru optimizarea ordonării suprafeţei. Principalele observaţii asupra mecanismelor de chemosorbţie sînt următoarele: 1) după încălzirea suprafeţelor acoperite de C_2H_4, pentru a produce desorbţia hidrogenului, atomii de carbon care rămîn pot forma două structuri diferite, ordonate de tip (1×1)—C; 2) CO formează două structuri de tipul (2×2) şi (1×1); 3) temperatura la care difuziunea în volum a oxigenului devine semnificativă este cu circa 40°C mai mare pe o suprafaţă tratată cu CO, decît pe cea tratată cu O_2; 4) o suprafaţă acoperită de PH_3 poate da o structură P de tip (3×3) slab ordonată. Observaţia 4) este în contradicţie cu cea relativă la o suprafaţă analog preparată anterior cu H_2S. Structura P de tip (3×3), slab dezvoltată, rezultă din faptul că la tem-

peratura necesară pentru ordonarea suprafeței se produce și o pierdere de fosfor de pe suprafață.

LOU, J. R., WONG, P. C. și MITCHELL, K. A. R., Can. J. Chem., 66, nr. 12, dec. 1988, p. 3157–3161.

T.S.

Catalizator pentru hidrogenarea selectivă a acetilenei din amestecul de gaze de la piroliză; evaluare la scară de laborator. S-a elaborat un catalizator pentru îndepărtarea acetilenei prin hidrogenare selectivă, dintr-un amestec de gaze ce rezultă la piroliza benzinei; aceste gaze conțin printre altele etilenă și un exces considerabil de hidrogen față de acetilenă. Cu ajutorul măsurătorilor cinetice efectuate într-un reactor de laborator continuu, din sticlă, s-au comparat performanțele catalizatorului elaborat cu cele ale unui catalizator comercial folosit în industrie. S-a constatat că noul catalizator este superior celui comercial folosit în prezent în industria petrochimică, atît în ceea ce privește selectivitatea cît și activitatea. Selectivitatea ridicată a noului catalizator permite să nu se producă pierderi de etilenă ci, din contra, să fie favorizată producția acesteia. Astfel, cercetarea efectuată într-o instalație-pilot și într-o instalație industrială au demonstrat că noul catalizator duce la mărirea producției de etilenă fără cheltuieli suplimentare. După o perioadă de exploatare experimentală de peste un an într-o instalație industrială, noul catalizator asigură menținerea concentrației de acetilenă în gazele de la piroliza benzinelor sub valoarea de 10 p.p.m.

BORODZINSKI, A., GOLEBIOWSKI, A., GORECKA, B., JEŚIOLOWSKI, J. și SWIDERSKI, Z., Przem. Chem., 67, nr. 10, oct. 1988, p. 477–479.

T.A.

Un catalizator nou pentru conversia hidrocarburilor. S-a elaborat un nou catalizator pe bază de nichel depus pe alumină, adaptat în mod deosebit pentru conversia hidrocarburilor cu un exces redus de vapori de apă și pentru reformarea cu vapori a hidrocarburilor superioare în scopul obținerii gazului de sinteză pentru producția de amoniac sau metanol. Catalizatorul obținut are proprietăți mecanice bune, activitate ridicată și stabilă și este foarte rezistent față de carbonizare, datorită compoziției și modului de preparare folosit. Calitățile acestui catalizator se compară cu cele ale catalizatorului tradițional G-0117 folosit în mod curent în Polonia. Rezultatele obținute justifică fabricarea industrială a noului catalizator.

BOROWIECKI, T., BARCICKI, J., GOLEBIOWSKI, A., KUSMIEROWSKA, A. și STOLECKI, K., Przem. Chem., 67, nr. 10, oct. 1988, p. 474–476.

T.A.

Catalizatorii pe bază de oxid de crom pe suport cu activitate ridicată în procese de copolimerizare. Adaosuri de anumiți oxizi metalici pot modifica proprietățile catalizatorilor pe bază de oxid de crom destinați polimerizării în fază gazoasă. În scopul testării unor catalizatori s-a adoptat în prima etapă, în locul experimentării într-un reactor de laborator, o metodă mai rapidă și mai economică de cromatografie în regim pulsatoriu. Deoarece proprietățile catalizatorilor sînt influențate de o serie de factori, ca, de exemplu, temperatura și timpul de activare, concentrația componentelor active, temperatura de copolimerizare etc., pentru aprecieri corecte se recomandă aplicarea metodelor statistice. S-a constatat că activitatea generală, precum și activitatea în reacțiile de copolimerizare a catalizatorilor discutați a fost favorizată de zirconiu, magneziu și aluminiu în concentrații molare considerabil mai mari în comparație cu cele ale cromului.

FIALA, Z., Chem. Prům., 38, nr. 11, noiem. 1988, p. 571–574.

T.A.

Cercetarea capacității de reducere și reoxidare a catalizatorilor de cobalt pe suport de alumină. S-au cercetat procesele de reducere și reoxidare la temperatura programată, a unei serii de catalizatori Co/Al_2O_3 cu un conținut de 1–8% fază activă, exprimat în metal, în intervalul de temperatură 293–1300 K. S-a constatat că, în condițiile unei creșteri liniare de temperatură cu viteza de 15 K/min, cu o finalizare izotermă la 1300 K timp de 30 min, catalizatorii studiați se reduc complet. Catalizatorii cu conținut de 4–8% fază activă se reduc în trei intervale de temperatură, ceea ce corespunde diferitelor forme de cobalt pe suport. Ponderea formei ușor reductibile, Co_3O_4, în acești catalizatori rămîne practic constantă și nu depășește 30%, iar ponderea formelor care se reduc greu, de tip $CoAl_2O_4$, scade cu creșterea conținutului în fază activă. Pe de altă parte, această formă este practic singura în care se găsește întreaga cantitate de cobalt din catalizatorii reoxidați la temperatura de 1273 K, ceea ce limitează considerabil capacitatea lor de reducere.

RYNKOWSKI, J. și PARYJCZAK, T., Przem. Chem., 67, nr. 11, noiem. 1988, p. 504–507.

T.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea volumetrică a molibdenului (VI) și wolframului (VI). A fost utilizat un aliaj aluminiu-cupru ca reducător la determinarea Mo(VI) și W(VI). Procesul necesită 15–20 min și reducerea la o stare mai joasă de valență este cantitativă. Metoda propusă poate fi utilizată pentru estimări de rutină. Aliajele care conțin 8 și 4% Cu sînt convenabile pentru reducerea Mo(VI) și, respectiv, a W(VI). Sînt discutate efectele tăriei acidului din mediu și natura procesului de reducere. S-au studiat interferențele care apar cu ionii comuni și avantajele față de metoda care utilizează reducătorul propus de JONE, saturat cu granule de zinc amalgamat.

BHASKARE, C. K. și GANAGE, K. N., J. Inidian Chem. Soc., 65, nr. 9, sept. 1988, p. 658–660.

T.S.

Detectarea substanțelor electrofile biologic active folosind reacția de culoare cu 4-(4-nitrobenzil)piridină. Metoda elaborată de determinare analitică a combinațiilor biologic active, de natură electrofilă, se bazează pe reacția acestora cu 4-(4-nitrobenzil)piridină în prezență de hexametilentetramină și fosfat de sodiu, în mediu de eter monometilic al etilenglicolului și dă rezultate exacte, cu o reproductibilitate foarte bună. S-a studiat influența mediului de reacție aupra interacțiunii substanțelor electrofile biologic active (substanțe chimice mutagene și cancerigene care acționează fără activare metabolică prealabilă) cu 4-(4-nitrobenzil)piridina. Mediul de reacție a fost selectat astfel ca să faciliteze deprotonarea produselor intermediare necolorate și să favorizeze forma colorată a produsului de reacție – baza determinării spectrofotometrice. Drept substanțe-model s-au folosit agenți de benzilare.

CERVINKA, V. și MATRKA, M., Chem. Prům., 38, nr. 11, noiem. 1988, p. 576–578.

T.A.

Spectroscopie Raman neliniară de înaltă rezoluție în gaze. Aplicabilitatea spectroscopiei Raman pentru studiul gazelor a fost mult îmbunătățită prin elaborarea diferitelor metode ale difuziunii Raman nelineare. Dacă două fascicole laser, dintre care unul are o frecvență acordabilă, sînt aduse într-un focar comun într-o probă, are loc un proces Raman stimulat, de îndată ce diferența de frecvență dintre cele două lasere este egală cu o frecvență de tranziție rovibrațională sau rotațională Raman activă a probei, iar starea corespunzătoare este populată peste echilibru. Rezonanța Raman poate fi detectată în diferite moduri: prin difuziune Raman anti-Stokes coerentă (CARS) sau procesul Stokes corespunzător (CSRS), prin amplificarea unuia din fascicole (spectroscopie de amplificare Raman stimulată, SRGS) sau atenuarea celuilalt (spectroscopie Raman inversă, IRS) sau chiar prin detecția semnalului fotoacustic (spectroscopie Raman fotoacustică PARS). Ionizarea selectivă a moleculelor excitate printr-un al treilea impuls laser în UV (difuziune Raman stimulată detectată prin ionizare, IDSRS) a mărit considerabil sensibilitatea în cazuri speciale. Rezoluția instrumentală a acestor tehnici este determinată de lărgimile de linii convoluționate ale laserelor utilizate pentru excitare. Aceasta prezintă o importanță specială pentru studiul spectrelor de rotație-vibrație de înaltă rezoluție ale gazelor.

SCHRÖTTER, H. W., BERGER, H., BOQUILLON, J. P., LAVOREL, B. și MILLOT, G. Croat. Chem. Acta, 61, nr. 3, noiem. 1988, p. 487–503.

A.W.

Folosirea procedeelor laser-Raman în ingineria combustiei. Necesitatea introducerii unor procedee de măsurare lipsite de contact şi de perturbări a condus în ultimii ani la dezvoltarea intensificată a unor tehnici de măsurare bazate pe laser. O înaltă rezoluţie locală şi temporară poate fi realizată însă numai prin folosirea tehnicii de fluorescenţă indusă de laser şi a procedeelor de lumină difuzată laser Mie, Rayleigh şi de difuzare Raman. Se prezintă utilitatea diferitelor procedee laser-Raman. Se arată că procesele Raman sînt adecvate pentru efectuarea unor măsurători de concentraţii şi temperaturi în sisteme de ardere, putîndu-se realiza înalte rezoluţii temporare (ns pînă la μs) şi locale (10^{-3} mm³; tipic sub 1 mm³). Ele pot fi aplicate în principiu la toate moleculele de gaze. În articol se discută formarea difuziunii Raman şi construcţia unor sonde Raman tipice. Accent deosebit se pune pe măsurători LRS (Linear Raman Scattering) şi CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering), la care se discută aplicabilitatea generală, prezentîndu-se şi consideraţii generale referitoare la aplicabilitate. Au fost alese şi discutate o serie de exemple de aplicaţie de măsurători LRS şi CARS în industrie. De asemenea se discută posibilitatea de a obţine informaţii nu numai punctiforme, ci şi liniare şi distribuite în cîmp, cu mare rezoluţie temporară.

LEIPERTZ, A., Chem.-Ing.Tech., **61**, nr. 1, ian. 1989, p. 39–48.

E.B.

Materiale de separare pe bază de silicagel pentru cromatografia de lichide de înaltă performanţă. La ora actuală, silicea amorfă poroasă este adsorbantul cel mai mult utilizat în cromatografia de lichide de înaltă performanţă (HPLC). Prezentul articol reprezintă o trecere în revistă a eforturilor depuse în R.D.G. pentru studiul, elaborarea şi producerea de faze staţionare legate chimic, în special de faze inverse. Calitatea fazelor staţionare depinde de modul de preparare a silicei, iar eficienţa ei este o funcţie a caracteristicilor de mărime a particulelor, cît şi a naturii modificării chimice.

DIETRICH, P., KUNATH, A., HOFFMANN, B. şi ASSMANN, E. Z. Chem., **28**, nr. 12, dec. 1988, p. 428–433.

A.W.

Separarea unor compuşi di- şi trifenilstanici în apă prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă, în fază inversă. A fost dezvoltată o metodologie cromatografică adecvată pentru separarea unor compuşi di- şi trifenilstanici din apă de mare. Separarea compuşilor difenilici de cei trifenilici ai staniului a fost realizată cu o coloană C_{18}, în fază inversă, iar identificarea s-a obţinut cu ajutorul unui detector în UV la 214 nm. Durata unei determinări a fost 15 min, limitele de sensibilitate fiind 100, respectiv 15 ng Sn. Concentraţiile observate se găseau în domeniile 0,29–0,21 p.p.b. pentru difenilstaniu şi 0,04–0,02 p.p.b. pentru trifenilstaniu. Tăria ionică a fazei mobile acetonitril-apă (30–70) a fost modificată cu ajutorul acidului fosforic de concentraţie 10^{-2} M, pentru suprimarea ionizării compuşilor organostanici.

DI CINTIO, R., Chim. Ind. (Milano), **71**, nr. 1–2, ian.-febr. 1989, p. 78–81.

E.B.

Studii de extracţie cromatografică în fază inversă a fierului(III) pe silicagel impregnat cu acid carboxilic cu masă moleculară mare. Se prezintă o metodă rapidă şi selectivă pentru extracţia fierului(III) prin cromatografie de extracţie în fază inversă, cu acid carboxilic cu masă moleculară mare (SRS-100). Extracţia cantitativă se realizează în domeniul de *p*H 2,8–3,5, din soluţie de acid acetic şi acetat de sodiu. S-au studiat efectele *p*H-ului, ale agenţilor de eluare şi ale vitezei de curgere asupra extracţiei. Capacitatea de schimb a schimbătorilor preparaţi a fost determinată prin metoda uzuală. În scopul de a evalua aplicaţiile analitice posibile, fierul (III) a fost separat din mai multe amestecuri multicomponente care conţin ioni metalici asociaţi cu acesta. S-au făcut încercări pentru a extrage fierul (III) din aliaje standard şi probe de minereu.

UDAY, S. R. şi GHOSH, D. K., J. Indian Chem. Soc., **65**, nr. 11, noiem. 1988, p. 787–789.

T.S.

Prepararea prin extracţie cu solvent şi cromatografie cu extracţie în fază inversă a niobiului, zirconiului şi hafniului cu Aliquat 336, Aliquat 336 (clorura de tricaprilmatilamoniu) manifestă o mare selectivitate pentru diferite elemente, în condiţii experimentale specifice, ca un anionit eficace atît la extracţii cu solvent cît şi în cromatografia cu extracţie în fază inversă (RPEC = Reversed-Phase Ectraction Chromatography). În prezentul studiu, autorii au dezvoltat proceduri eficiente de extracţii cu solvent şi RPEC pentru separarea perechii de elemente zirconiu-hafniu în amestec cu niobiu, folosind Aliquat 336 drept anionit lichid. S-a lucrat cu izotopii radioactivi ^{95}Zr, ^{95}Nb şi ^{181}Hf, iar măsurătorile au fost efectuate radiometric. Pentru extracţia cu solvent, s-au preparat soluţii de extractant (Aliquat 336) în ciclohexan, eventual cu adaos de octanol, ca modificator de faze. Amestecul de trasori de zirconiu-niobiu şi hafniu se agită cu soluţia de extractant în domeniul de concentraţii < 0,001–0,04 mol dm^{-3}; zirconiul şi hafniul rămîn în faza apoasă. În a doua etapă, zirconiul este separat de hafniu cu soluţie de extractant 0,5 mol dm^{-3}; hafniul rămîne în întregime în soluţia apoasă. După procedura RPEC, amestecul de trasori este trecut printr-o coloană de kiselgur hidrofobizat, impregnată cu Aliquat 336 şi precondiţionată; hafniul trece prin coloană fără a fi extras de reactiv, în timp ce zirconiul şi niobiul sînt adsorbiţi complet de coloană. În continuare, zirconiul este separat succesiv prin eluare cu acid azotic 0,5 mol dm^{-3} şi acid fluorhidric 1 mol dm^{-3}. Studii de distribuţie au arătat că speciile extrase pentru niobiu şi zirconiu au sarcina mononegativă, respectiv dinegativă. Se consideră că procedura RPEC este preferabilă extracţiei cu solvent în ceea ce priveşte simplicitatea şi selectivitatea. La extracţia lichid–lichid, sînt necesare porţiuni proaspete de reactiv, în timp ce la RPEC, coloana impregnată cu reactiv poate fi folosită în repetate rînduri. La extracţia lichid–lichid, de multe ori este necesară un modificator de faze, ceea ce nu este cazul la RPEC, unde există faza staţionară în coloană. În plus, RPEC necesită mai puţin timp şi contaminările sînt minime.

DAS, N. R. şi CHATTOPADHYAY, P., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12 dec. 1978, p. 4423–4426.

E.B.

Separarea lantanidelor grele cu utilizarea acidului diglicolic ca eluent. S-a cercetat separarea lantanidelor grele cu ajutorul cromatografiei pe schimbători de ioni, cu utilizarea acidului diglicolic ca eluent. S-a folosit cationitul polistiren sulfonic Wofatit KPS în forma H şi o soluţie de diglicolat de amoniu de concentraţie 0,05 mol/dm³ şi *p*H = = 3,0–4,0, cu menţinerea unei încărcări constante a-coloanei de 1 : 4 şi unei viteze constante de curgere a eluentului egală cu 0,35 cm/min. În aceste condiţii, cele mai bune rezultate ale separărilor s-au obţinut la *p*H = 3 : Er_2O_3 de puritate 99,9%, cu randament 45%, şi Dy_2O_3 de 95%, cu randament de 60%. Avînd în vedere dificultatea separării unui amestec de lantanide grele, aceste rezultate se pot considera bune.

BRZYSKA, W., şi OZGA, W., Przem. Chem., **67**, nr. 11, noiem. 1988, p. 514–515.

T.A.

Metode de analiză în procesele de electrodepunere. Lucrarea face o trecere în revistă a metodelor de analiză a băilor de electrodepunere, a altor soluţii implicate în procesul de electrodepunere (agenţi de corodare, de pasivare etc), a impurităţilor metalice din băile de electrodepunere, a apelor utilizate pentru prepararea soluţiilor şi a celor reziduale. Sînt discutate metodele uzuale, din punctul de vedere al următoarelor caracteristici: rapiditate, acurateţe, simplitatea operaţiei, cost, simplitatea calculelor şi sensibilitatea. Sînt tabelate exemple specifice asupra metodelor instrumentale aplicate la analiza diferiţilor constituenţi din băile

de electrodepunere. Este subliniat rolul important al anodului în electrodepuneri şi sînt enumerate caracteristicile anozilor solubili ideali. De asemenea, sînt evidenţiate metodele de analiză chimică disponibile pentru determinarea grosimii depunerilor.

PARTHASARADHY, N. V., J. Sci. Ind. Res., **47**, noiem. 1988, p. 639–649.

T.S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Analiza şi modelarea sulfatării directe a $CaCO_3$. Studii de sulfatare izotermă a monocristalului de $CaCO_3$ şi a CaO poros confirmă că vitezele mai mari, la conversie ridicată, la sulfatarea directă, se datorează formării unui strat mai poros de sulfat de calciu. Un model cu miez care se contractă a arătat că prezintă importanţă atît viteza de reacţie, cît şi controlul prin difuziune. Pentru sulfatarea directă, difuzivităţile calculate la o conversie de peste 50% au fost cu două ordine de mărime mai mari decît cele pentru difuziunea prin stratul de sulfat format în timpul sulfatării CaO. Astfel, difuzivităţile depind de porozitate. Porozitatea creşte cu viteza de generare a CO_2 şi efectul de temperatură rezultat poate fi corelat printr-o energie de activare de 35 kcal/mol. Calcarurile naturale, cu o porozitate de 2–3%, au dublat conversia la 3 h pentru particule de 38–45 μm. Prin alegerea condiţiilor de sulfatare directă, au putut fi atinse conversii de calciu ridicate în timpii de şedere a solidului tipici pentru combustia în pat fluidizat cu fază densă.

HAJALIGOL, M. R., LOMGWELL, J. P. şi SAROFIM, A. F., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 12, dec. 1988, p. 2203–2210.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea în fază lichidă a ciclohexanului la acizi dibazici cu catalizator de cobalt imobilizat. S-a studiat oxidarea în fază lichidă a ciclohexanului la acid dibazic într-un reactor–autoclavă, în sistem discontinuu, utilizînd acid acetic glacial drept solvent şi o răşină slab acidă de tip Co, drept catalizator, la 85–105°C şi 5–20 atm. S-a folosit ciclohexanonă, drept coreactant. Durata perioadei de inducţie descreşte cu creşterea raportului molar dintre ciclohexanonă şi ciclohexan şi a temperaturii de reacţie. Presiunea nu are o influenţă semnificativă asupra perioadei de inducţie, peste 10 atm. Viteza de oxidare iniţială maximă a ciclohexanului are loc la fracţia molară a ciclohexanului de aproximativ 0,5, în timp ce viteza de oxidare iniţială a ciclohexanonei descreşte cu creşterea raportului molar dintre ciclohexan şi ciclohexanonă. Randamentul fracţional al acizilor dibazici (incluzînd acizii adipic, glutaric şi succinic) variază între 0,75 şi 0,85, depinzînd de condiţiile de reacţie. Randamentul fracţional al acidului adipic este de aproximativ 0,58–0,70, mai mare decît la oxidarea ciclohexanonei singure. La o fracţie molară a ciclohexanului de 0,52, energiile de activare ale ciclohexanului şi ciclohexanonei sînt de $20{,}6 \pm 1{,}9$ respectiv $15{,}0 \pm 1{,}5$ kcal/mol, în timpul fazei de reacţie rapidă. Oxidarea ciclohexanului la acizi dibazici are loc în mod exclusiv prin intermediarul ciclohexanonă, rezultînd doar urme de ciclohexanol.

SHEN, HUNG-CHUNG şi WENG, HUNG-SHAN, Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 12, dec. 1988, p. 2 254–2 260.

A.W.

Oxidarea stirenului la benzaldehida prin complexul Wilkinson ancorat pe polimer. S-a utilizat complexul Wilkinson insolubilizat prin ancorare pe mărgele de Amberlit polimere pentru oxidarea catalitică în fază lichidă a stirenului la benzaldehidă şi formaldehidă în mediu de toluen. Conversia stirenului s-a urmărit prin determinarea volumului de oxigen în contact cu amestecul de reacţie, într-o aparatură discontinuă închisă, de construcţie specială. Conversia de stiren a depins de încărcarea catalizatorului şi de distribuţia din interiorul mărgelelor poroase, în timp ce temperatura a avut o influenţă mică asupra ei. Efectele difuzionale interne asupra procesului de conversie au fost luate în consideraţie printr-un model matematic care a permis calculul factorilor de eficienţă pentru diferite încărcări ale catalizatorului şi distribuţii corespunzătoare ale catalizatorului. Influenţa difuziunii externe a fost determinată separat prin reprezentarea vitezei iniţiale funcţie de încărcarea catalizatorului. Metoda propusă poate fi extinsă cu uşurinţă la enzimele imobilizate în matrici poroase.

YOGISH, K. şi SASTRI, N.V.S., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 12, dec. 1988, p. 2 214–2 217.

A.W.

Ciclopropenonoxime: preparare şi proprietăţi. 2,3-Difenil-, 2-metil-3-fenil- şi 2-metil-3-(4-metilfenil)ciclopropenona *1a-c* reacţionează cu uşurinţă cu clorhidratul de hidroxilamină *2* în metanol, la temperatura camerei. Din amestecul de reacţie precipită clorhidratul *3a*; sărurile *3b*, *c* au fost obţinute ca produse solubile în diclormetan. Sărurile *3a-c* sînt incolore şi stabile la temperatura camerei. Tratarea cu o soluţie apoasă de carbonat acid de sodiu trietanolamină conduce la difenilciclopropenonoxima *4a* liberă de culoare galbenă, stabilă la stocare la temperatura camerei, spre deosebire de oximele libere *4b*, *c*, care devin brune şi se descompun la stocare la temperatura camerei. Sînt date randamentele şi proprietăţile fizice ale ciclopropenonoximelor *3* şi *4*. Sărurile *3* reacţionează cu izocianaţi de alchil şi aril, în prezenţă de trietilamină, şi formează compuşi de adiţie 1 : 2, anume 4,6-diazapirol [2, 3] hexenone, cu randamente moderate. În cazul oximelor acetonei, acetofenonei şi ciclohexanonei din reacţia cu izocianat de metil, în exces dublu, rezultă compuşi de adiţie 1 : 2 liniari, iar benzofenonoxima conduce numai la un produs de adiţie 1 : 1. Sînt prezentate condiţiile de reacţie ale oximelor cu izocianaţi şi randamentele în produse de reacţie. Structurile diferiţilor compuşi au fost confirmate prin spectre în IR, ^1H şi ^{13}C RMN şi spectroscopie de masă.

YOSHIDA, H., OHTSUKA, H., YODHIDA, K., TOTANI, Y., OGATA, T. şi MATSUMOTO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1989, p. 4347–4351.

E.B.

Reacţiile reactivilor Wittig cu episulfuri sau sulf elementar. Reacţia dintre reactivii Wittig cu episulfuri conduce la olefine simetrice şi sulfură de trifenilfosfină, cu randamente moderate. În mod similar, reacţia dintre reactivii Wittig şi sulf elementar conduce la olefine simetrice şi sulfură de trifenilfosfină, dar cu randamente bune. În ambele reacţii apar ca intermediari tioaldehide, ale căror existenţă a fost confirmată prin reacţii Diels-Alder cu diene. Sînt date schemele reacţiilor, condiţiile de reacţie şi randamentele în produsele de reacţie. De asemenea se confirmă că reacţia dintre tioaldehide şi reactivi Wittig dau olefinele corespunzătoare.

OKUMA, K., TACHIBANA, Y., SAKATA, J., KOMYIA, T., KANEKO, I., COMIYA, Y., YAMASAKI, Y., YAMAMOTO, S. şi OHTA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1988, p. 4323–4329.

E.B.

Hidrogenarea catalitică a olefinelor cu complecşi de nichel promotată de lumină. S-a demonstrat că acele condiţii care permit efectuarea fotoreducerii acetilacetonatului de nichel, sensibilizată de starea excitată triplet acetonei şi efectuată sub influenţa hidrogenului, pot servi ca metodă de efectuare a hidrogenării olefinelor amorsată de lumină şi prezentînd o mare specificitate chimică. De exemplu s-a putut hidrogena preferenţial dubla legătură într-un sistem biciclic faţă de o altă dublă legătură a diciclopentadienei şi a metilen-5-biciclo [2, 2, 1] heptenei. S-a demonstrat că, complecşii de nichel(I) cu tetrahidrofuranul şi olefinele, care sînt produse prin fotoreducerea acetilacetonatului de nichel, reacţionează cu hidrogenul pentru a forma complecşi de hidrură de nichel.

CHOW, Y. L., LI, H. şi YANG, M. S., Can. J. Chem., **66**, nr. 11, noiem. 1988, p. 2920–2927.

T.S.

Modificarea cationică a polialchenelor. III. Acidul poliacrilic, poliacrilaţii şi poli(stiren-anhidridă maleică) ca modificatori ai polipropilenei. Polimeri cu grupări polare pot fi grefaţi pe polialchene cu ajutorul centrilor activi cationici fixaţi pe catenele acestora. Ionii de carbeniu s-au generat

pe catenele de polialchene prin interacțiunea polipropenei cu dicationi de siloxoniu. Centrii cationici formați reacționează cu grupări esterice, carboxilice și de anhidride; în cazul cînd aceste grupări fac parte dintr-un polimer, rezultă copolimeri grefați. În acest fel s-au preparat copolimerii polipropilenei cu poli (α-acrilat de etilhexil), poli (metacrilat de metil), acid poliacrilic și copolimerul alternat poli(stiren–anhidridă maleică). Eficacitatea copolimerizării s-a apreciat pe baza bilanțului de produse de reacție extrase și pe baza spectrelor RMN și în IR. Grefarea polietilenei se realizează mai puțin eficient în comparație cu polipropena; eficacitatea grefării crește în ordinea polipropenă izotactică < atactică < ulei polipropenic.

KIMMER, D., KUCERA, M. și MAJEROVA, K. Chem. Prum., 38, nr. 12, dec. 1988, p. 654–657.

T.A.

Produse secundare hexaclorurate de la clorurarea 1,2-dicloretanului. S-a cercetat obținerea solvenților cloruranți, în primul rînd tetraclorură de carbon și tetracloretilenă, prin clorurarea 1, 2-dicloretanului la temperaturi ridicate, urmărind reducerea formării produselor hexaclorurate nedorite, mai ales a hexaclorbenzenului (HCB). Cercetarea s-a efectuat la scară de laborator, printr-un procedeu continuu, cu aplicarea tehnicii de planificare a experimentului. Variind parametrii reacției, cum ar fi timpul și temperatura, precum și raportul molar (RM) clor: 1, 2-dicloretan, s-a reușit reducerea cantității de HCB pînă la 1, 5 g la 1000 g solvenți cloruranți. S-a găsit că formarea cantităților reduse de HCB este posibilă dacă RM este egal cu 4, iar timpul de reacție este sub 13 s sau la RM = 4,5 cu timpul peste 13 s. Pentru valorile mici de RM (sub 4), cantitatea de HCB format crește rapid. Cantitatea totală de hexaclorderivați este minimă pentru RM = 3,5–4 și crește în afara acestui interval.

POKORSKA, Z., KRUEGER, A. și ATAMANCZUK, B,. Przem. Chem. 67, nr. 11, noiem. 1988, p. 507–509.

T.A.

Acțiunea concomitentă a bis(diizopropiltiofosforil)-disulfurii și morfolin-disulfurii ca agenți de reticulare a *cis*-1,4-poliizoprenului. I. Cinetica și efectele termice ale reticulării *cis*-1,4-poliizoprenului cu amestecuri de disulfuri ale bis(diizopropiltiofosforilului) și morfolinei. Cu ajutorul reometrului Monsanto s-a studiat influența unui adaos de morfolindisulfură (MDS) asupra cineticii de reticulare a *cis*-1, 4-poliizoprenului cu bis(diizopropiltiofosforil)-disulfură (DIPDIS) la temperaturile de 140, 150, 160, 170 și 180°C. S-au calculat parametrii cinetici ai reticulării în care scop s-a folosit modelul de relaxare propus de Hsich. Cu ajutorul microcalorimetrului cu baleiaj s-au studiat cîteva amestecuri de *cis*-1,4-poliizopren cu diferite sisteme de vulcanizare. S-a demonstrat că MDS exercită o influență considerabilă asupra energiei de activare și a efectelor termice ale reacțiilor de reticulare a *cis*-1, 4-poliizoprenului cu DIPDIS și împiedică formarea și degajarea produselor gazoase de descompunere a acestuia.

PYSKLO, L. și RUCINSKI, J., Polimery, 33, nr. 12, dec. 1988, p. 452–455.

T.A.

INGINERIE CHIMICĂ

Procedeu continuu pentru concentrarea acizilor grași polinesaturați. Acizii grași polinesaturați din seriile $n-6$ și $n-3$ sînt de un mare interes alimentar. Pentru studii și utilizări speciale, acești acizi sînt necesari în concentrații ridicate. Dar unii acizi din aceste serii sînt disponibili la concentrații de numai pînă la 25%, în uleiuri vegetale sau animale. Utilizarea unor tehnici de fracționare a acizilor grași din uleiul de semințe de coacăze negre, ca exempu, a dat rezultate mulțumitoare prin procedeul cu aduct de uree. Cu această metodă s-a reușit separarea acidului α-linolenic de acidul γ-linolenic. Pentru separarea ulterioară a acizilor stearidonic (C_{18}: 4, $n-3$) și γ-linolenic (C_{18}: 3, $n-6$) rămași s-a dovedit a fi indicat un procedeu preparativ de cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC). Transpunerea metodei cu uree la scară industrială, ca procedeu discontinuu, a dus la o selectivitate de separare micșorată, probabil datorită schimbului de căldură nesatisfăcător și formării incomplete a aductului de uree. Aceste dificultăți au putut fi reduse, respectiv evitate, prin elaborarea unui procedeu continuu utilizînd schimbători de căldură cu suprafețe răzuite în permanență. Această tehnică a fost extinsă și la acizi grași din alte materii prime, cum sînt uleiul de pește, de limba mielului și de luminița nopții.

WILLE, H.-J. și TRAITLER, H., Fat. Sci. Technol., 90, nr. 12, dec. 1988, p. 476–481.

A.W.

Instalația de autoclavare cu pornire de reacție și întrerupere de reacție definite și aplicarea ei la prehidroliza lemnului de fag. Există multe procese la care duratele de încălzire și cele de răcire în autoclave nu pot fi neglijate. Astfel, la cercetarea exactă a unor reacții sub presiune între sub state solide și lichide, fazele de încălzire și răcire apar ca factoripenturbanți, manifestați cu atît mai intens cu cît perioada de reacție este mai scurtă. Într-o lucrare anterioară, autorii au prezentat o miniautoclavă pentru o instalație experimentală, adecvată și pentru medii agresive, care poate funcționa la temperaturi pînă la 250°C. Problema devine mai complicată cînd este vorba de cantități mai mari de substanțe. În acest scop a fost concepută și probată o instalație cu autoclavă, cu funcționare discontinuă, cu un volum de reactor de circa 10 dm^3. Autoclava permite efectuarea unor reacții lichid–solid, de scurtă durată, cu pornire și întrerupere definite. Ea poate funcționa la temperaturi pînă la 250°C și presiuni pînă la 6 MPa. Sînt descrise construcția și funcționarea autoclavei. Ca exemplu de reacție se discută hidroliza intensivă, de scurtă durată, a lemnului, respectiv prehidroliza rumegușului de fag.

POLLER, S., KLETZIN, J., BAUM, M. și MÜLLER, E., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 2, febr. 1989, p. 78–79.

E.B.

Reactoare gaz–lichid Reactoarele gaz–lichid reprezintă de mulți ani un domeniu special de cercetare la Institutul Politehnic din München. Articolul de față reprezintă o privire de ansamblu referitoare la rezultatele obținute în ultimii 15 ani și exprimate în 20 de dizertații și două lucrări de docență. În special au fost cercetate curgerea și transferul de masă în coloane cu bule și conducte cu bule, în straturi cu jet pe talere de coloane, cît și în absorbere cu canale. De asemenea a fost cercetată comportarea unor straturi joase gaz-lichid pe talere de coloană. În cazul unui absorber cu canale a fost cercetată legătura dintre parametrii de turbulență și transferul de masă pe partea de lichid.

MERSMANN, A., Chem.-Ing.Tech., 61, nr. 2, febr. 1989, p. 97–104.

E.B.

Aparat pentru cercetarea compresiunii nămolurilor la presiuni de presare mici. În căutarea unui principiu de aparatură adecvat pentru realizarea unor presiuni foarte slabe, fără erori esențiale, s-a recurs la un fenomen cunoscut din tehnica filtrării. El este caracterizat prin noțiunea presiune capilară și se referă la faptul că un lichid umectabil poate fi eliminat dintr-o turtă de filtrare numai prin aplicarea unei anumite suprapresiuni de gaz. Dacă aceasta nu este realizată, atunci limita de fază de la suprafață acționează ca o membrană de compresiune. A fost dezvoltat un aparat cu ajutorul căruia umpluturi de particule umplute ca un lichid pot fi solicitate cu presiuni de presare foarte mici. Principiul celulei cu compresiune -permeabilitate, valabil pentru procesele de filtrare, este menținut. Se prezintă descrierea aparatului și aplicabilitatea lui în practică. Exemplul de aplicare, discutat pe larg, a metodei de cercetare propuse se referă la compresiunea sedimentului de la sistemul oxid de zinc – apă în cîmp gravitațional. Calculul teoretic, bazat pe date măsurate, arată o foarte bună concordanță cu rezultatele experimentale obținute la procesul de sedimentare, abaterile situîndu-se sub 10%.

BERGER, W., ERNST, H. și ATALLAH, F., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 2, febr. 1989, p. 80–82.

E.B.

Proiectarea unor separări distilative cu luarea în considerație a unor puncte de vedere termodinamice. O metodă alternativă pentru proiectarea unor serii de separări distilative o reprezintă analiza exergetică a procesului de distilare. Deoarece separarea distilativă a produselor este un proces termodinamic, care poate fi descris prin mărimile entropie și exergie, procesul de distilare poate fi investigat termodinamic în toate aspectele lui, sursele cele mai importante de pierderi de exergie la soluțiile uzuale în tehnică pot fi localizate și se pot dezvolta conceptele cele mai favorabile. Cazul ideal al unei separări reversibile, termodinamic fără pierderi, trebuie lămurit în primul rînd. Pe baza soluției termodinamice optime se pot concepe apoi simplificări aparative pentru a se ajunge astfel la o executare valabilă în tehnică. În articol se prezintă și se discută o schemă generală pentru o separare distilativă, reversibilă, de produse, bazată pe rezultatele unei analize exergetice a unui proces de rectificare. Reprezentarea acestei structuri generale de separare poate fi folosită pentru includerea unor condiții limită de inginerie chimică, pentru că, ținînd seamă de aceste considerente, să se stabilească o separare termodinamic optimă. Sînt indicate posibilități pentru o integrare de proces printr-o directă legătură între căldură și masă și sînt menționate măsuri promițătoare pentru includerea căldurii. Procedura este ilustrată prin exemple.

KAIBEL, G., BLASS, E. și KÖHLER, J., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 1, ian. 1989, p. 16–25.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Tehnologia hidrogenului. Ca suport de energie secundară nepoluant și transportabil și stocabil pe scară largă, hidrogenul poate fi introdus aproape în toată tehnologiile care folosesc energie, alimentate astăzi de gaze naturale și produse provenite din uleiuri minerale sau cărbuni. Totodată, hidrogenul este astăzi pe scară largă o materie primă secundară pentru tehnologia chimică. Ca suport chimic de energie și ca un combustibil și carburant nepoluant și stocabil, precum și ca o importantă materie primă pentru chimie, hidrogenul preia și o însemnată funcție cuplată în tehnologia energetică și chimică. Aici, deosebită importanță îi revine complementarității celor două suporturi de energie secundară: curent electric și hidrogen. În articol sînt discutate cele mai importante aspecte privitoare la structurile actuale referitoare la fabricarea și consumarea hidrogenului, trecerea de la energia primară nefolosită la hidrogen, nepoluabilitatea tehnologiei energetice a hidrogenului, obținerea hidrogenului prin electroliza apei, stocarea hidrogenului, unele tehnologii care folosesc hidrogen (celule cu combustie, hidrogenul drept carburant în motoare cu ardere, generator de abur din hidrogen/oxigen, posibilitatea combinării energie–masă pe bază de H_2O_2 în călătorii spațiale), probleme legate de securitatea tehnologiei hidrogenului și de economicitate. Este indicat un program demonstrativ de cercetare și dezvoltare a unor noi tehnologii energetice și chimice pe bază de hidrogen.

FISCHER, M., Chem. Ing. Tech., 61, nr. 2, febr. 1989, p. 124–135.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Optimizarea sistemului de reactor pentru sinteza industrială a epiclorhidrinei. De însemnătate industrială pentru fabricarea epiclorhidrinei (1-clor-2,3-epoxipropan) este sinteza prin intermediul diclorpropanolului. Epiclorhidrina rezultă din diclorpropanol prin scindarea acidului clorhidric cu ajutorul laptelui de var. Procedeul se realizează în mod uzual într-o coloană cu talere sau într-un sistem format dintr-un reactor-tanc și o coloană. Într-o instalație industrială pentru fabricarea epiclorhidrinei au fost cercetate trei sisteme diferite de reactor: o coloană cu nouă talere perforate, cu alimentarea materiei prime la capul coloanei; un sistem cu un reactor montat înaintea coloanei menționate; o coloană cu 19 talere perforate cu alimentarea materiei prime pe al treilea taler. Pentru descrierea sistemelor de reactor au fost folosiți următorii factori ca elemente ale unui model matematic: reacțiile chimice, echilibrul între componentele în fază de vapori și fază lichidă, influența unor săruri asupra coeficienților de activitate. Aceste elemente ale modelului matematic sînt caracterizate pe scurt în articol. Pentru relațiile de bilanț ale componentelor reactante și pentru relația de bilanț de căldură al fluxurilor de materiale au fost considerate o serie de simplificări. Rezultatele de calcul au fost apoi folosite pentru optimizarea sistemelor de reactor. Optimizarea sistemului de reactor, ținînd seamă de modelul matematic elaborat al procedeului pentru sinteza epiclorhidrinei, a permis ridicarea randamentului în epiclorhidrină pînă la 92,5%, ceea ce reprezintă o creștere cu circa 10% a cantității de epiclorhidrină transportată în distilat, la un debit nemodificat al reactanților.

BRZEZICKI, A., DULA, J., STAJSZEZYK, M. și SPADLO, M., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 2, febr. 1989, p. 73–76.

E.B.

Prelucrarea chimică a deșeurilor de grăsime de nurcă. S-au prezentat trei metode de prelucrare a grăsimii de nurcă (deșeu) în vederea obținerii de materii prime pentru industria cosmetică: fracționare, esterificare și epoxidare. Din rezultatele studiului reiese că modificarea chimică a grăsimii de nurcă, după topirea ei și rafinarea preliminară, duce la obținerea unor produse care pot fi valorificate ca materii prime în industria cosmetică. Cele mai bune proprietăți ca emulgator pentru emulsiile de tip ulei în apă prezintă grăsimea de nurcă supusă glicerolizei, urmată de epoxidarea cu 6–12 moli etilenoxid. În cazul în care grăsimea de nurcă are un indice de aciditate ridicat, proprietățile materialului pot fi îmbunătățite prin esterificarea acizilor grași liberi cu alcool izopropilic.

TURLEWICZ, H., SZCZEPANSKA, H. și SZULC, A., Przem. Chem., 67, nr. 11, noiem. 1988, p. 509–512.

T.A.

PETROCHIMIE

Influența poluanților asupra procesului pentru obținerea pe cale adsorbtivă a *n*-alcanilor din distilate petroliere medii după procedeul Parex. II. *n*-Alchilamine cu catenă lungă. La procedeul Parex, prin care se obțin pe cale adsorbtivă *n*-alcani din distilate petroliere medii tratate în prealabil hidrolitic, pretratarea este necesară pentru îndepărtarea poluanților existenți în produsele de distilare primară și, deci, pentru minimizarea dezactivării sitelor moleculare 5A folosite în procesul Parex. Produsele de distilare primară cu un domeniu de fierbere de 473–593 K conțin în principal piridine și chinoline, drept compuși cu azot bazici, și piroli, indoli și carbazoli, drept compuși nebazici cu azot, conținutul de alchilpiridine scăzînd și cel al alchilchinolinelor crescînd cu creșterea domeniului de fierbere. Pe lîngă compușii heterociclici cu azot, produsele de distilare primară mai conțin și amine cu catene liniare mai mari de C_{10} care, la un pretratament hidrocatalitic nesatisfăcător al materiei prime, nu sînt îndepărtate și ajung în procesul de sorbție. Autorii au cercetat influența *n*-alchilaminelor cu catenă lungă, conținute într-o fracțiune de ulei Diesel pretratată hidrocatalitic, asupra procesului adsorbtiv al obținerii *n*-alcanilor după procedeul Parex, în special asupra comportării capacitate–timp a adsorbantului. cercetările au fost efectuate într-o instalație-pilot la 1,08 MPa și 653 K. S-a lucrat cu site moleculare NaCa5A. Rezultatele obținute au arătat că *n*-alchilaminele cauzează o sensibilă micșorare a capacității sitelor moleculare pentru *n*-alcani, gradul de reducere a capacității adsorbantului crescînd cu creșterea lungimii catenei *n*-alchilaminelor. Dăunarea sitelor moleculare este atribuită depunerii unor compuși bogați în carbon, care blochează centrele adsorbtive ale sitei moleculare.

SPINDLER, H., ERMISCHER, W. și ENTER, R., Chem. Tech. (Leipzig) 41, nr. 2, febr. 1989, p. 71–73.

E.B.

POLUARE

Ingineria combustiei pentru protecția mediului înconjurător. Cînd ingineria combustiei este aplicată ca un procedeu pentru protecția mediului înconjurător, ea capătă o altă prioritate,

cu alte cerinţe, anume transformarea cît mai completă a produselor conţinute în reziduuri în substanţe nestînjenitoare pentru mediul înconjurător; valorificarea căldurii devine un scop secundar şi trebuie să se subordoneze cerinţelor unei combustii optime, cît mai sărace în compuşi reziduali. La aplicarea ingineriei combustiei ca mijloc de dezactivare a mediului înconjurător prin înlăturarea unor compuşi gazoşi, lichizi şi solizi proveniţi ca reziduuri din producţie, cerinţele adresate ingineriei combustiei sînt în funcţie de proprietăţile acestor produse. Aici, ingineria combustiei devine ingineria proceselor la temperaturi înalte, care are drept scop o dezafectare corespunzătoare cerinţelor legale. Ca urmare, la arderea unor produse reziduale apar dependenţe directe între proprietăţile produselor reziduale, conducerea adecvată a procesului de ardere, construcţia camerelor de combustie şi instalaţiile pentru îndepărtarea căldurii. La fluxurile de produse reziduale gazoase, lichide sau solide pot apare diverse probleme teoretice şi practice, unele interconectate, care sînt discutate în articol. Sînt analizate care proprietăţi produselor gazoase, lichide şi solide sînt importante pentru combustie, ce măsuri trebuie luate la amestecare, ajutajarea şi combustia propriuzisă a produselor reziduale, ce instalaţii suplimentare (linie de securitate, dispozitive de transport, pentru valorificarea căldurii, pentru spălarea gazelor de ardere, pentru scoaterea zgurii etc.) sînt necesare şi cum disponibilitatea întregii instalaţii poate fi adusă la nivelul cerinţelor legale.

HÜNING, W. şi REHER, P., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 1, ian. 1989, p. 26.

E.B.

DIVERSE

Suporturi de energie pentru materii prime regenerabile. Deoarece conţinutul de energie al materialelor vegetale regenerabile se bazează pe energia solară transformată prin fotosinteză, obţinerea de energie din materii prime regenerabile reprezintă o cale indirectă de valorificare a energiei solare. La o serie de produse agricole din diferite ţări, gradul de autoaprovizionare este sensibil mărit. Astfel, în R.F.G., o parte din suprafaţa agricolă nu mai este necesară pentru producţia de alimente şi ar putea fi folosită pentru cultivarea unor suporturi de energie, cum sînt lemnul, uleiul de rapiţă, etanolul, metanolul şi biogazul. Cu această folosire indirectă a energiei solare acumulată în plante, cheltuielile totale de energie obţinută din combustibili fosili pentru producerea acestor suporturi de energie sînt mai mici decît cele pentru energia primară care poate fi substituită. Pornind de la presupunerea că 20% din suprafaţa agricolă din R.F.G. este folosită pentru cultivarea materiilor prime regenerabile, ar fi posibil să se înlocuiască circa 7 milioane t echivalent de cărbune prin lemn sau circa 4 milioane t echivalent de cărbune prin etanol din sfeclă de zahăr sau metanol din lemn. În cazul producţiei de etanol din sfeclă de zahăr, eficienţa totală de energie, incluzînd partea regenerabilă de energie, care reprezintă circa 74%, este mai mică decît cea necesară pentru obţinerea etanolului prin sinteză. Economicitatea suporturilor de energie din biomasă este, însă, în prezent valabilă numai în cazuri rare, dacă se ţine seamă de costurile de energie. Ea ar putea fi luată în consideraţie numai atunci cînd materiile prime regenerabile pot reprezenta o alternativă la supraproducţia de alimente sau o strategie pentru utilizarea suprafeţelor agricole scoase din uz. În total, la o proporţie de maximum 20% din suprafaţa agricolă pusă la dispoziţie pentru cultivarea de materii prime regenerabile, contribuţia de energie brută disponibilă sub formă de energie solară acumulată în plante ar reprezenta circa 12 milioane t echivalent de cărbune. În plus trebuie avut în vedere şi un potenţial de materiale reziduale de proveniență vegetală şi animală de mai mult de 6 milioane t echivalent de cărbune, ceea ce ar conduce la o contribuţie totală de energie brută de maximum 18 milioane t echivalent de cărbune.

AUSTMEYER, K. şi RÖVER, H., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 1, ian. 1989, p. 9–16.

E.B.

Noi posibilităţi pentru economia de energie în instalaţiile de extracţie de soia. Noutatea fundamentală este un procedeu pentru revalorificarea aerului evacuat de la uscătorul de seminţe în scopul preîncălzirii seminţelor înainte de fărîmiţare. Consumul de abur pentru o instalaţie completă de extracţie de soia (fără separarea cojilor) este de sub 150 kg/t de soia prelucrată, consumul total de energie electrică fiind şi el redus concomitent. Utilajele fundamentale pentru această economie de energie constau dintr-un sistem modificat tehnic de aparate de prăjire-uscare-răcire, expandor şi reutilizarea aerului evacuat încărcat cu abur din sistemele de uscare şi răcire.

SCHUMACHER, H., Fat Sci. Technol., 90, nr. 11, noiem. 1988, p. 454–457.

A.W.

Descompunerea şi utilizarea ozonului în reactorul de tratare a apei cu radiaţie ultravioletă. S-a determinat viteza de descompunere a ozonului în fază gazoasă, cu radiaţie ultravioletă, într-un reactor în formă de canal subţire, dreptunghiular, în care gradientul de variaţie a concentraţiei de ozon şi a iradierii UV au fost reduse la minim. Experimentul a fost efectuat în condiţii întîlnite la unităţile obişnuite de tratare a apelor. Randamentele cuantice globale de descompunere a ozonului au fost corelate prin ecuaţii experimentale. Valorile estimate ale randamentului cuantic bazate pe datele de reacţii elementare şi cinetice din literatură au fost mult mai mici decît datele experimentale. Eficienţa de utilizare a ozonului în procesul de ozon/UV pentru tratarea apei a fost simulată cu un reactor-model simplu. Radiaţia UV în exces poate distruge ozonul gazos înainte de transferul lui în faza lichidă. Valoarea optimă a iradianţei cu UV depinde de aparatură şi de condiţiile de lucru.

MOROOKA, S., KUSAKABE, K., HAYASHI, J., ISOMURA, K., şi IKEMIZU, K., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 12, dec. 1988, p. 2372–2377.

A.W.

Modelarea şi prevederea tendinţelor de dezvoltare pentru diferite familii de parfumuri. Pornind de la datele existente pentru diferite clase de arome şi familii de arome ale parfumurilor, s-a elaborat pentru acestea un model matematic, care descrie în timp apariţia lor pe piaţă. Au fost abordate două căi: pe de o parte, modelarea s-a realizat prin aproximarea datelor de apariţie cu ajutorul unor funcţii matematice corespunzătoare; pe de altă parte s-a arătat că o formă de descriere echivalentă furnizează soluţia ecuaţiilor de creştere cunoscute din biologia populaţiei. Ambele căi sînt eficiente şi duc la rezultate convingătoare. Ele sînt indicate în special pentru prevederi dincolo de intervalul de timp luat în considerare. Metodele de progresare şi cunoştinţele sînt evaluate în mod critic şi se fac propuneri privind dezvoltarea viitoare.

HOPPE, U. şi LUNDERSTÄDT, R., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114, nr. 18, noiem. 1988, p. 737–743.

A.W.

UNIUNEA INTERNAȚIONALĂ DE CHIMIE PURĂ ȘI APLICATĂ

SECȚIA DE CHIMIE FIZICĂ

COMISIA PENTRU SIMBOLURI FIZICO-CHIMICE, TERMINOLOGIE ȘI UNITĂȚI (I, 1)

Mărimi, unități și simboluri în chimia fizică

Lista abreviată prezentată mai jos, (pregătită pentru publicare de Prof. K. H. Homann) constituie o *listă de referință*, care conține simbolurile întîlnite mai des în domeniul chimiei și al disciplinelor înrudite. Lista abreviată se bazează pe documentul IUPAC, mult mai dezvoltat, „Mărimi, Unități și Simboluri în Chimia Fizică" indicat în bibliografie.

1. Unități SI fundamentale și mărimi fizice

O *mărime fizică* este produsul dintre o *valoare numerică* (un număr pur) și o *unitate*.

Mărimile fizice sînt sistematizate într-un sistem dimensional bazat pe șapte mărimi fundamentale. Sistemul Internațional de Unități (SI) se bazează pe șapte unități fundamentale, avînd aceleași dimensiuni ca și mărimile fizice asociate. Denumirea și simbolurile acestora sînt următoarele:

mărimea fizică fundamentală	*simbolul mărimii*	*denumirea unității SI*	*simbolul unității SI*
lungimea	l	metru	m
masă	m	kilogram	kg
timp	t	secundă	s
curent electric	I	amper	A
temperatură termodinamică	T	kelvin	K
cantitate de substanță	n	mol	mol
intensitate luminoasă	I_v	candelă	cd

Simbolul unei mărimi fizice este constituit dintr-o singură literă a alfabetului latin sau grec, tipărită cursiv. El poate fi modificat prin indici și exponenți, avînd un înțeles specific. În mod suplimentar, în cazuri particulare, pot fi adăugate adnotări în paranteze alăturate imediat simbolului. Simbolurile unităților se tipăresc cu litere drepte, rămîn neschimbate la plural și nu sînt urmate de punct.

Mărimea fizică „cantitate de substanță" este proporțională cu numărul de entități elementare — specificate printr-o formulă chimică — din care este compusă o substanță. Factorul de proporționalitate este inversul constantei Avogadro N_A ($6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}). În viitor „cantitatea de substanță" nu mai trebuie denumită „număr de moli".

Exemple de relații între „cantitatea de substanță" și alte mărimi fizice:

2 moli de N_2 conțin $12{,}044 \times 10^{23}$ molecule de N_2. cantitatea de N_2 = numărul de molecule de N_2/N_A;

1,5 moli de Hg_2Cl_2 au o masă de 708,13 g;

1 mol de fotoni cu frecvența de 10^{14} Hz are o energie de 39,90 kJ;

1 mol de electroni, e^-, conține $6{,}022 \times 10^{23}$ electroni, are o masă de $5{,}468 \times 10^{-7}$ kg și o sarcină de $-96{,}49$ kC.

(Valorile numerice sînt aproximate)

2. Prefixe SI

Prefixele SI și simbolurile lor, destinate formării multiplilor și submultiplilor zecimali ai unităților SI (multiplii și submultiplii zecimali ai unității de masă se formează adăugînd prefixe SI la cuvîntul gram; de exemplu: mg și nu μkg; Mg și nu kkg).

multiplu	*prefix*	*simbol*	*submultiplu*	*prefix*	*simbol*
10	deca	da	10^{-1}	deci	d
10^2	hecto	h	10^{-2}	centi	c
10^3	kilo	k	10^{-3}	mili	m
10^6	mega	M	10^{-6}	micro	μ
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n
10^{12}	tera	T	10^{-12}	pico	p
10^{15}	peta	P	10^{-15}	femto	f
10^{18}	exa	E	10^{-18}	atto	a

3. Exemple de unități SI derivate avînd denumiri și simboluri speciale:

mărimea fizică (pentru simboluri vezi secțiunea 4)	*denumirea unității SI*	*simbolul unității SI*	*expresia în unități SI fundamentale*
frecvență	hertz	Hz	s^{-1}
forță	newton	N	$m\,kg\,s^{-2}$
presiune, tensiune mecanică	pascal	Pa	$m^{-1}\,kg\,s^{-2}$ (= $N\,m^{-2}$)
energie, lucru mecanic, căldură	joule	J	$m^2\,kg\,s^{-2}$ (= N m = Pa m^3)
putere	watt	W	$m^2\,kg\,s^{-3}$ (= $J\,s^{-1}$)
sarcină electrică	coulomb	C	s A
potențial electric	volt	V	$m^2\,kg\,s^{-3}\,A^{-1}$ (= $J\,C^{-1}$)
capacitate electrică	farad	F	$m^{-2}\,kg^{-1}\,s^4\,A^2$ (= CV^{-1})
rezistență electrică	ohm	Ω	$m^2\,kg\,s^{-3}\,A^{-2}$ (= $V\,A^{-1}$)
conductanță electrică	siemens	S	$m^{-2}\,kg^{-1}\,s^3\,A^2$ (= Ω^{-1})
fluxul inducției magnetice	weber	Wb	$m^2\,kg\,s^{-2}\,A^{-1}$ (= Vs)
inducție magnetică	tesla	T	$kg\,s^{-2}\,A^{-1}$ (= $V\,s\,m^{-2}$)
inductanță	henry	H	$m^2\,kg\,s^{-2}\,A^{-2}$ (= $VA^{-1}s$)
temperatură Celsius	grad Celsius	°C	K
unghi plan	radian	rad 1	
unghi solid	steradian	sr 1	

Temperatura Celsius (simbol t) este definită prin ecuația $t(°C) = T(K) - 273{,}15$

Radian și steradian sunt unități derivate fără dimensiuni care pot fi utilizate sau nu în expresiile unităților derivate.

4. Simboluri recomandate pentru mărimile fizice utilizate în mod obișnuit

Din cauze diferite, multe mărimi fizice sînt desemnate prin două sau mai multe simboluri, și anume: (1) Ambele simboluri se folosesc în mod obișnuit (de exemplu p, P pentru presiune și q, Q pentru căldură); (2) Pentru aceeași mărime fizică se folosesc simboluri diferite în sisteme fizice diferite (de exemplu s pentru numărul cuantic de spin pentru un singur electron și S pentru suma numerelor cuantice de spin ale mai multor electroni); (3) Se recomandă utilizarea unor sim-

boluri diferite, pentru a evita contradicția care ar apare prin desemnarea unor mărimi avînd, în mod normal, același simbol (de exemplu E_a, pentru a distinge energia de activare de o altă formă de energie E în același context).

Unitatea 1 în coloana unităților SI desemnează o mărime fără dimensiuni.

O mărime fizică extensivă, care este proporțională cu masa sau cu cantitatea de substanță a sistemului, se notează în mod obișnuit cu o literă majusculă. *Mărimea specifică* corespunzătoare (mărime împărțită la masă) poate fi reprezentată prin litera mică corespunzătoare (exemplu: volum V, volum specific $v = V/m$). Indicele m adăugat simbolului unei mărimi fizice extensive denotă o *mărime molară* (mărime împărțită la cantitatea de substanță), exemplu: volumul molar $V_m = V/n$. Se admite omiterea indicelui m pentru *mărimi molare* atunci cînd textul explică foarte clar că este vorba numai de mărimi molare.

Vectorii se tipăresc cu litere mari cursive sau cu litere mici cursive avînd o săgeată deasupra simbolului.

4.1 Spațiu și timp

mărimea fizică	*simbolul*	*unitatea SI*
coordonate în spațiul cartezian	x, y, z	m
vector de poziție	$\mathbf{r}$	m
lungime	l	m
înălțime	h	m
grosime, distanță	d, δ	m
rază	r	m
diametru $= 2r$	d	m
parcurs, lungime de arc	s	m
arie	A, A_s	m^2
volum	V	m^3
unghi plan	$\alpha, \beta, \gamma, \theta, \Phi$	1, rad
unghi solid	ω, Ω	1, sr
timp	t	s
frecvență	ν, f	Hz
frecvență unghiulară ($= 2\pi\nu$) (pulsație)	ω	s^{-1}, rad s^{-1}
interval de timp caracteristic, timp de relaxare,	τ, T	s
viteză constantă de timp	$v, u, w, \vec{c}$	m s^{-1}
accelerație	$\vec{a}$	m s^{-2}

4.2 Mecanică

masă	m	kg
masă redusă	μ	kg
densitate (masă volumică)	ρ	kg m^{-3}
densitate relativă	d	1
volum masic (specific)	v	m^3 kg^{-1}
moment de inerție	I	kg m^2
impuls (cantitate de mișcare)	$\vec{p}$	kg m s^{-1}
moment cinetic	$\vec{L}$	kg m^2 s^{-1} ($= J s$)
forță	$\vec{F}$	N ($= kg m s^{-2}$)
greutate	$\vec{G}, W$	N
presiune	p, P	Pa
tensiune superficială	γ, σ	N m^{-1}, J m^{-2}
energie	E	J
energie potențială	E_p, V, E	J
energie cinetică	E_k, T, K	J
lucru	w, W	J
Hamiltonianul	H	J
putere	P	W

4.3 Chimie generală

număr de entități	N	1
cantitate de substanță	n	mol
masă molară	M	kg mol^{-1}
masă molară relativă (greutate moleculară)	M_r	1
masă atomică relativă (greutate atomică)	A_r	1
volum molar	V_m	m^3 mol^{-1}
fracțiune masică	w	1
fracțiune volumară	φ	1
fracțiune molară	x, y	1
presiunea parțială a componentului B	p_B	Pa
concentrație	C, n	m^{-3}
concentrația componentului B	c_B, [B]	mol m^{-3}
molalitate	m	mol kg^{-1}
concentrație masică	ρ, γ	kg m^{-3}
concentrație superficială	Γ	mol m^{-2}
coeficient stoichiometric	ν	1
grad de avansare a reacției	ς	mol

4.4 Cinetică chimică

viteză de conversie	ζ	mol s^{-1}
viteză de variație a concentrației substanței B (în timpul reacției chimice)	v_B, r_B	mol m^{-3} s^{-1}
viteză de reacție	v	mol m^{-3} s^{-1}
ordin global de reacție	n	1
constantă de viteză, coeficient de viteză	k	$(m^3 mol^{-1})^{n-1}$ s^{-1}
durată de înjumătățire	$t_{1/2}$	s
factor preexponențial	A	$(m^3 mol^{-1})^{n-1}$ s^{-1}
energie de activare	E, E_a	J mol^{-1}
energie de activare Gibbs	ΔG	J mol^{-1}
secțiune eficace de reacție	σ_r	m^2
frecvență de ciocnire (a particulei A)	Z_A	s^{-1}
factor de frecvență al ciocnirii	z_{AB}	m^3 mol^{-1} s^{-1}
randament cuantic, randament fotochimic	φ	1

4.5 Atomi, molecule și spectroscopie

număr de masă, numărul nucleonilor	A	1
număr atomic, numărul protonilor	Z	1
număr de neutroni	N	1
constantă de dezintegrare	λ	s^{-1}
energie de ionizare	E_i, I	J
energie de disociere	E_d, D	J
afinitate electronică	E_{ae}	J
lucru de extracție al electronului	φ	J
numere cuantice:		
principal	n	1
orbital (electronic)	l, L	1
— componenta	m_l, M_L	1
de spin (electronic)	s, S	1
— componenta	m_s, M_S	1
de moment cinetic total	j, J	1
— componenta	m_j, M_J	1
de spin nuclear	I	1
— componenta	M_I	1
vibrațional	v	1
moment magnetic al unei particule	$\vec{\mu}, \vec{m}$	J T^{-1}, A m^2
coeficient giromagnetic	γ	C kg^{-1}
factorul g	g	1
frecvență de precesie Larmor (frecvență unghiulară Larmor)	ω_L	s^{-1}
moment cvadripolar nuclear	Q, θ, eQ	C m^2
lungime de undă	λ	m
număr de unde în vid	ν	m^{-1}
termen spectral total	T	m^{-1}
termen spectral electronic	T_e	m^{-1}
termen spectral vibrațional	G	m^{-1}
termen spectral rotațional	F	m^{-1}
constante de rotație	A, B, C	m^{-1}

4.6 Electricitate și magnetism

sarcină electrică	Q	C
densitate de volum a sarcinii electrice	ρ	C m^{-3}
intensitatea curentului electric	I	A

densitatea curentului electric	j	A m^{-2}
potențial electric	$\varnothing$, V	V
diferență de potențial electric, voltaj, tensiune electrică,	U, $\Delta\varnothing$, ΔV	V
intensitatea cîmpului electric	$\vec{E}$	V m^{-1}
inducție electrică	$\vec{D}$	C m^{-2}
capacitate (electrică)	C	F
permitivitate	ε	F m^{-1}
permitivitate relativă	ε_r	1
polarizație electrică	$\vec{P}$	C m^{-2}
susceptivitate electrică	χ_e	1
polarizabilitate (a unei particule)	α	m^2 C V^{-1}
moment dipolar electric	$\vec{p}$, $\vec{p}_e$	C m
fluxului inducției magnetice (flux magnetic)	$\varnothing$	Wb
densitatea fluxului magnetic	$\vec{B}$	T
intensitatea cîmpului magnetic (cîmp magnetic)	$\vec{H}$	A m^{-1}
permeabilitate	μ	H m^{-1}, N A^{-2}
permeabilitate relativă	μ_r	1
magnetizație	$\vec{M}$	A m^{-1}
susceptivitate magnetică	χ	1
susceptivitate magnetică molară	χ_m	m^3 mol^{-1}
rezistență	R	Ω
conductanță (electrică)	G	S
rezistivitate	ρ	Ωm
conductivitate	k	S m^{-1}
inductanță proprie	L	H

4.7 Termodinamică și statistică

căldură (cantitate de)	q, Q	J
lucru (mecanic)	w, W	J
temperatură termodinamică	T	K
temperatură Celsius	t	°C
energie internă	U	J
entalpie	H	J
entalpie standard de reacție	$\Delta_r H°$	J mol^{-1}
entropie	S	J K^{-1}
energia Gibbs	G	J
energia Helmholtz	A	J
capacitate calorică	C	J K^{-1}
raportul C_P/C_V	γ, k	1
coeficientul Joule-Thomson	μ, μ_{JT}	K Pa^{-1}
compresivitate izotermică (coeficient de compresiune izotermică)	k	Pa^{-1}
coeficient de dilatare cubică	α	K^{-1}
potențial chimic	μ	J mol^{-1}
afinitatea unei reacții	A, A	J mol^{-1}
fugacitate	f, p	Pa
activitate (relativă)	a	1
coeficient de activitate:		
— amestecuri	f	1
— solvenți	γ	1
coeficient osmotic	$\varnothing$	1
presiune osmotică	Π	Pa
constantă de echilibru	$K°$, K	1
— bazată pe concentrație	K_c	(mol m^{-3})$^{\Sigma\nu}$
— bazată pe presiune	K_p	Pa$^{\Sigma\nu}$
— bazată pe molalitate	K_m	(mol kg^{-1})$^{\Sigma\nu}$
densitatea stărilor (de energie)	ρ (E)	J^{-1}
pondere statistică	g	1
funcție de partiție:		
— pentru o particulă	q, z	1
— ansamblu canonic	Q, Z	1
— ansamblu microcanonic	Ω	1
factor de simetrie	σ, s	1
temperatură caracteristică	θ	K

4.8 Radiație

energie radiantă	Q, W, Q_e	J
intensitate energetică (a radiației)	I, I_e	W sr^{-1}, W
emisivitate, emitanță	ε	1
absorbanță	α	1
reflectanță	ρ, R	1
transmitanță	τ	1
coeficient de absorbție:		
— liniar (zecimal)	a	m^{-1}
— molar (zecimal)	ε	m^2 mol^{-1}
indice de refracție	n	1
refracție molară	R_m	m^3 mol^{-1}
unghi de rotație optică	α	1, rad

4.9 Electrochimie

număr de sarcini ale unui ion	z	1
tăria ionică	I_m, (I_c)	mol kg^{-1}, (mol m^{-3})
forță electromotoare, potențial de electrod	E	V
potențial electrochimic	μ	J mol^{-1}
supratensiune	η	V
pH	pH	1
număr de sarcini dintr-o reacție electrochimică	n, z	1
potențial electrocinetic	ζ	V
conductivitate molară (a unui electrolit)	Λ	S m^2 mol^{-1}
conductivitate ionică	λ	S m^2 mol^{-1}
mobilitate electrică	u	m^2 V^{-1} s^{-1}
număr de transport	t	1

4.10 Proprietăți de transport

fluxul mărimii X	J_X, J	(variază)
viteză de curgere masică	q_m	kg s^{-1}
viteză de curgere volumară (spațială)	q_v	m^3 s^{-1}
flux termic	$\varnothing$	W
conductivitate termică	k, λ	W m^{-1} K^{-1}
coeficient de transmisie a căldurii (transmisivitate termică)	h	W m^{-1} K^{-1}
difuzivitate termică	a	m^2 s^{-1}
coeficient de difuziune	D	m^2 s^{-1}
coeficient de difuziune termică	D_T	m^2 s^{-1}
viscozitate (dinamică)	η, μ	Pa s
viscozitate cinematică	ν	m^2 s^{-1}

5. Unități care nu fac parte din SI

5.1 Unități folosite împreună cu SI

mărimea fizică	*unitatea*	*simbolul unității*	*valoarea în unități SI*
timp	minut	min	60 s
timp	oră	h	3 600 s
timp	zi	d	86 400 s
unghi plan	grad	°	(π/180) rad
volum	litru	L	10^{-3} m^3
masă	tonă	t	10^3 kg
lungime	ângström	Å	10^{-10}m
presiune	bar	bar	10^5 Pa
energie	electronvolt	eV	1,602 18×10^{-19}J
masă	unitate de masă atomică (unificată)	u	1,660 54×10^{-27}kg

5.2 Alte unități

Aceste unități au fost folosite în literatură, înaintea SI. Ele sunt prezentate aici pentru a putea fi identificate și transformate în unități SI.

forță	dynă	dyn	10^{-5} N
presiune	atmosferă normală	atm	101 325 Pa
	torr (mm Hg)	Torr	133,322 Pa (101325/760)
energie	erg	erg	10^{-7} J
	calorie termochimică	cal_{th}	4,184 J

densitate de flux magnetic	gauss	G	10^{-4} T
moment de dipol electric	debye	D	$3{,}335\ 64 \times 10^{-30}$ C m
viscozitate	poise	P	10^{-1} N s m^{-2}
viscozitate cinematică	stokes	St	10^{-4} m^2 s^{-1}

6. Valorile unor constante fundamentale

permeabilitatea vidului	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	N A^{-2}
viteza luminii în vid	c_0	299 792 458	m s^{-1}
permitivitatea vidului	ε_0	$8{,}854\ 187\ 817 \times 10^{-12}$	F m^{-1}
sarcina elementară	e	$1{,}602\ 177\ 33(49) \times 10^{-19}$	C
constanta Planck	h	$6{,}626\ 0755(40) \times 10^{-34}$	J s
constanta Avogadro	N_A	$6{,}022\ 1367(36) \times 10^{23}$	mol^{-1}
masa electronului	m_e	$9{,}109\ 3897(54) \times 10^{-31}$	kg
masa protonului	m_p	$1{,}672\ 6231(10) \times 10^{-27}$	kg
constanta Faraday	F	96 485,309(29)	C mol^{-1}
energia Hartree	E_h	$4{,}359\ 7482(26) \times 10^{-18}$	J
raza Bohr	a_0	$5{,}291\ 772\ 49(24) \times 10^{-11}$	m
magnetonul Bohr	μ_B	$9{,}274\ 0154(31) \times 10^{-24}$	J T^{-1}
magnetonul nuclear	μ_N	$5{,}050\ 7866(17) \times 10^{-27}$	J T^{-1}
constanta Rydberg	R_∞	10 973 731,534(13)	m^{-1}
constanta gazelor	R	8,314 510(70)	J K^{-1} mol^{-1}
constanta Boltzmann	k	$1{,}380\ 658(12) \times 10^{-23}$	J K^{-1}
constanta gravitației	G	$6{,}672\ 59(85) \times 10^{-11}$	m^3 kg^{-1} s^{-2}
acreleratia-standard a gravitației	g_n	9,806 65	m s^{-2}
punctul triplu al apei	$T_{pt}(H_2O)$	273,16	K
zero pe scara Celsius	$T(0°C)$	273,15	K
volumul molar al unei gaz ideal (un bar și 273,15 K)	V_0	22,711 08(19)	L mol^{-1}

Bibliografie

* * * Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. IUPAC. Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford, 1988.
* * * ISO Standard Handbook 2, Units of Measurements, 1982, ISO Central Secretariat, Case Postale 56, Genève 20. Switzerland.
* * * Symbols, Units, Nomenclature and Fundamental Constants in Physics, 1987 revision. Document IUAP-25 (SUNAMCO-87–1) in PHYSICA 146A 1(1987).
* * * Fundamental Physical Constants, CODATA Bulletin Nr. 63 (1986) publicat în Revista de Chimie 38(6)529(1987).

Material tradus, adaptat STAS-urilor în vigoare în R. S. România și publicat în limba română cu permisiunea IUPAC după textul publicat în limba engleză de Blackwell Scientific Publications, Oxford (C 1988 IUPAC). Traducerea și adaptarea materialului făcută de dr. doc. D. I. Marchidan.

Text aprobat de Colectivul de nomenclatură chimică din cadrul Secției de științe chimice a Academiei Republicii Socialiste România.

cronică

Ediția din anul 1988 a tradiționalei Conferințe internaționale „polimeri modificați", organizată la Bratislava, sub egida Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată, a avut ca tematică obținerea și proprietățile poliolefinelor modificate. La conferință au participat 150 de cercetători din 20 de țări și au fost prezentate 19 conferințe plenare, 20 lucrări și 80 postere. Conferințele plenare au avut următoarea tematică:

Compatibilitatea în compounduri de poliolefine modificate (E. F. Karasz, S.U.A.). Compozite poliolefinice de înaltă performanță obținute prin modificare chimică (M. Rätzsch, R.D.G.). Sinteza și utilizarea polimerilor pe bază de olefine (Yu. B. Amerik, S.U.A.). Modificarea poliolefinelor cu antioxidanți și stabilizatori (G. Scott, Anglia). Influența compoziției, a condițiilor de prelucrare și de cristalizare asupra proprietăților compoundurilor pe bază de polipropilenă (E. Martuscelli, Italia). Polietilene cu catene extinse (P. J. Lemstra, Olanda). Orientarea polimerilor și a compoundurilor de polimeri (V. N. Kuleznev, U.R.S.S.). Modificarea prin iradiere a polimerilor semicristalini (J. Dobo, R.P.U.). Mecanisme de stabilizare cu amine steric împiedicate (P. P. Klemchuk, S.U.A.) Localizarea oxidării în pnlipropilenă (N. C. Billingham, Anglia). Tensiunea superficială și proprietățile mecanice în compozitele poliolefinice (B. Pukanszky, E. Fekete, F. Tudös, R.P.U.). Compozite ternare polipropilenă / elastomer / umplutură. Structura fazelor și controlul acesteia (J. Kolarik, B. Pukanszky, F. Lednicky, R.S.C.). Efectul tratării fibrelor asupra proprietăților mecanice ale compozitelor polipropilenă / fibre de lemn (B.V. Kokta, G. Raj, C. Daneault, Canada). Reticularea copolimerilor etilenă-alcool vinilic prin reacții polimer analoage (M. Fedtke, K. Henning, R.D.G.). Reticularea fotoinițiată a polietilenei (P. Zamotaev, U.R.S.S.). Energetica transferului de stress în catenele de polietilenă orientate (T. Bleha, R.S.C.). Noi aditivi în poliolefinele armate cu fibre de sticlă (F. Severini, M. Pegoraro, G. Ricca, Italia). Influența oxigenului asupra reticulării cu radiații și a degradării polimerilor (D. Babic, R.S.F. Iugoslavia). Analiza cromatografică modernă a aditivilor din poliolefine (D. Munteanu, R.S.R.). Majoritatea lucrărilor prezentate au fost axate pe latura teoretică a domeniului, foarte mulți participanți aparținînd învățămîntului superior sau unor institute de cercetări ale academiilor de științe. O parte din lucrări au abordat și aspecte practice. Toate lucrările au demonstrat însă valențele multiple ale domeniului. Modificarea poliolefinelor prin metode fizice, dar mai ales chimice, constituie o excelentă cale de realizare a unor sorturi speciale de polimeri, cu proprietăți dirijabile controlat, pentru satisfacerea unui domeniu specific de utilizare.

D. MUNTEANU

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77131 București, CP 12—202, telefon 13 25 90, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.Ch.P. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15 68 99, int. 148; cont viramant 30.14.6.03.01, B.N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București

Index 44304.

Chimica

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenţei
P.O.B.: 3951
Telephone: 81 75 95
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 81 76 45

— 1990 MAR 20

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world – wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA – Foreign Trade Company

Bucharest – Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1–74
Phone: 15.60.51/15.60.52. ● Telex: 11184/11697 Danex-R

E 1446

8.89

REVISTA DE CHIMIE

REFERÁLVA
R 1989 -12- 14

23 AUGUST 1944 · 1989

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucuresti
Romania

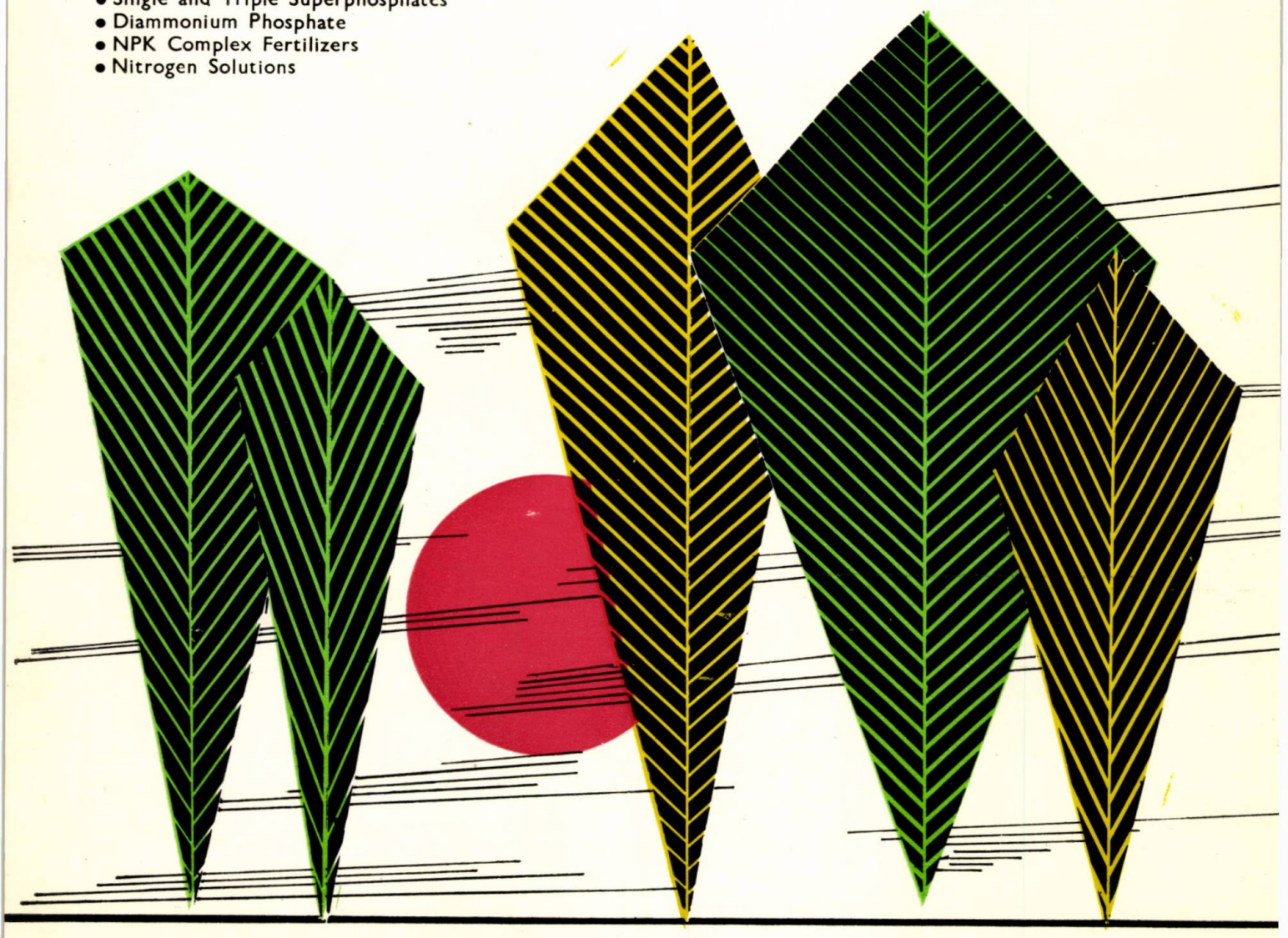
August 1989
vol. 40 — pag. 665 — 760
Chem. Abs.
RCBUAU 40(8)—665—760 (1989)

ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZERS

For a modern agriculture and a better crop!

Contact CHIMICA Foreign Trade Company, a reliable business partner, sole exporter welcoming any enquiries for a wide range of nitrogenous, phosphatic, and potassic fertilizers, such as:

- Urea
- Ammonium Nitrate
- Calcium Ammonium Nitrate
- Single and Triple Superphosphates
- Diammonium Phosphate
- NPK Complex Fertilizers
- Nitrogen Solutions



Mailing address: **CHIMICA Foreign Trade Company** ● Bucharest — Romania ● 202 A, Splaiul Independenței ● P.O.B.: 3915 ● Telephone: 81 75 95 ● Telex: 11489/10073 CHICO-R ● Fax: 81 76 45

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

AUGUST 1989
vol. 40, pag. 665—756
Chem. Abs.:
RCBUAU 40 (8) 665—756 (1989)

8

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU.
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef);
VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie);
MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

23 August — marea sărbătoare naţională a poporului român 668

A. CĂLUŞARU
Expresia matematică nenumerică a structurilor şi reacţiilor chimice. XII. Transformări chimice simetrice (colhom) şi antisimetrice (redox) 673

V. V. JINESCU
Principiul energiei critice. IV. Aplicaţii în cazul solicitărilor variabile neizoterme şi al solicitărilor cu mai multe trepte de încărcare 677

D. GEANĂ şi R. TĂNĂSESCU
Calculul proprietăţilor termodinamice pentru fluide cu o ecuaţie cubică generală de stare 682

C. MAJDIK, A. KÖVENDI, S. MATEI şi D. BREAZU
O-arilcetoxime. II. Prepararea unor 2-(aril)-nitrobenzofurani din O-(nitrofenil)-acetofenonoximă 689

S. NICULESCU, M. ARSENE, E. GHERGHEAŢĂ, E. DAVID, E. BAY, S. STRAJA şi L. SINGUREANU
Obţinerea unor preparate cu activitate catalazică de origine microbiană. V. Stimularea cu H_2O_2 a biosintezei catalazei 694

N. BÎLBĂ, N. NAUM, D. BÎLBĂ şi V. ABABI
Mordenit sintetic. II. Caracterizare structural-adsorbtivă 698

L. TUDOR, C. RADOVICI, E. RĂDNEANŢU, A. DEŞANU şi L. STĂNESCU
Reacţii solid—topitură în procesul de obţinere a îngrăşămintelor cu solubilitate controlată 702

M. PECULEA
Valorificarea purjelor gazoase de la sinteza amoniacului în vederea recuperării hidrogenului şi separării argonului şi heliului 706

A. MATEESCU, C. D. MATEESCU, I. TOMA şi L. ŞERBĂNESCU
Influenţa ionilor ClO_4^- asupra sistemului electrochimic Pb/H_2SO_4/PbO_2 714

P. BODOGA şi C. MĂRUŢOIU
Topiturile organice — un nou tip de fază mobilă pentru cromatografia pe strat subţire. I. Prezentare şi domenii de aplicare 717

C. FLORIŢA, R. MĂTIEŞ, Ş. FLORIŢA, M. MĂTIEŞ, T. VILICS, N. PROŞTEANU, I. HAVRINCEA şi M. MRACEC
Determinarea compoziţiei extrasului de blaz de la distilarea alcoolilor C_8 obţinuţi prin hidroformilarea olefinelor 720

T. BURUIANĂ, A. AIRINEI, I. BEŞTIUC şi A. CARACULACU
Reacţii colorimetrice ale nitroderivaţilor dibenzilului cu diamine alifatice 725

V. VIŞAN, M. S. IONESCU, M. DRAGOŞ, D. BELU, şi V. V. COŞOFREŢ
Studii analitice pentru determinarea Ornidazolului în prezenţa unor produse secundare de reacţie 728

V. COCHECI şi V. GITYE
Procedeu de purificare a biogazului 732

E. R. DUSCHKA şi L. SCHMIDT
Verificarea comportării materialului compozit Polstif la şocuri termice 734

Biotehnologie 745 • Brevete 672, 719, 724 • Recenzii 693, 697, 716 • Noutăţi pe meridiane 738 • Documentare 747

CONTENTS

August 23rd — the Great National Feast of the Romanian People 668

A. CĂLUȘARU

Non-numerical Mathematical Expression of Chemical Structures and Reactions. XII. Symmetrical (Colhom) and Antisymmetrical (Redox) Chemical Transformations 673

V. V. JINESCU

Principle of Critical Energy. IV. Applications in Case of Variable Non-Isothermal and Loading Multi-Stage Strains 677

D. GEANĂ, R. TĂNĂSESCU

Calculation of Thermodynamic Properties for Fluids with a General Cubic Equation of State 682

C. MAJDIK, A. KÖVENDI, S. MATEI, D. BREAZU

O-aryl-ketoxymes. II. Preparation of 2- aril-nitrobenzofurans from O-nitrophenyl -acetophenoxime 689

S. NICULESCU, M. ARSENE, E. GHERGHEAȚĂ, E. DAVID, E. BAY S. STRAJA, L. SINGUREANU

Obtaining of Preparations with Catalasic Activity of Microbian Origin. V. H_2O_2 Stimulation of Catalase Biosynthesis 694

N. BÎLBĂ, N. NAUM, D. BÎLBA, V. ABABI

Synthetic Mordenite. II. Structural-Adsorbtive Characterization 698

L. TUDOR, C. RADOVICI, E. RĂDNEANȚU, A. DEȘANU, L. STĂNESCU

Solid-Melt Reactions in the Manufacturing of Fertilizers with Controlled Solubility 702

M. PECULEA

Turning to Good Account of Gaseous Purges from Ammonia Synthesis for Hydrogen Recovery and Argon and Helium Separation 706

A. MATEESCU, C. D. MATEESCU, I. TOMA, L. ȘERBĂNESCU

Influence of ClO_4^- Ions on the $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ Electrochemical System 714

P. BODOGA, C. MĂRUȚOIU

Organic Melt—New Type of Mobile Phase for Thin Layer Chromatography. I. Characterization and Application Domains 717

C. FLORIȚĂ, R. MĂTIEȘ, S. FLORIȚA, M. MĂTIES, T. VILICS, N. PROȘTEANU, I. HAVRINCEA, M. MRACEC

Determination of the Composition of Distillation Still Extract from C_8 Alcohols Obtained by Olefine Hydroformylation 720

T. BURUIANĂ, A. AIRINEI, I. BEȘTIUC, A. CARACULACU

Calorimetric Reactions of Dibenzyl Nitroderivatives with Aliphatic Diamines 725

V. VIȘAN, M. S. IONESCU, M. DRAGOȘ, D. BELU, V. V. COȘOFREȚ

Analytical Studies for the Determination of Ornidazole in the Presence of Secondary Reaction Products 728

V. COCHECI, V. GITYE

Biogas Purification Process 732

E. R. DUSCHKA, L. SCHMIDT

Examination of the Behaviour of Polstif Composite Material at Thermal Shock 734

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, G.P. 12–202, România

СОДЕРЖАНИЕ

23—его Августа—Великий Национальный праздник румынского народа 668

А. КЭЛУШАРУ

Математическое нечисловое выражение химических структур и реакций. XII. Симметричные (колгом) и антисимметричные (редокс) химические превращения. 673

В. В. ЖИНЕСКУ

Принцип критической энергии IV. Применение в случае переменных изотермических нагрузок и ступенчатых нагрузок 677

Д. ДЖАНЭ, Р. ТЭНЭСЕСКУ

Расчет термодинамических свойств жидкостей при помощи кубического уравнения состояния 682

К. МАЖДИК, А. КЁВЕНДИ, С. МАТЕЙ, Д. БРЯЗУ

О-Арилкетоксимы. II. Получение некоторых 2-(арил)-нитробензофуранов из О-(нитрофенил)-ацетофеноноксима 689

С. НИКУЛЕСКУ, М. АРСЕНЕ, Е. ГЕРГЯЦЭ, Е. ДАВИД, Е. БАЙ, С. СТРАЖА, Л. СИНГУРЯНУ

Получение препаратов с каталазной активностью микробного происхождения. V. Стимулирование биосинтеза каталазы при помощи H_2O_2 694

Н. БЫЛБЭ, Н. НАУМ, Д. БЫЛБЭ, В. АБАБИ

Синтетический морденит. II. Структурно-адсорбционные характеристики 698

Л. ТУДОР, К. РАДОВИЧ, Е. РЭДНЯНЦУ, А. ДЕШАНУ, Л. СТЭНЕСКУ

Реакции твёрдое тело — расплав в процессе получения удобрений с контролируемой растворимостью 702

М. ПЕКУЛЯ

Использование продувочных газов от синтеза аммиака с целью рекуперации водорода и отделения аргона и гелия 706

А. МАТЕЕСКУ, К. Д. МАТЕЕСКУ, И. ТОМА, Л. ШЕРБЭНЕСКУ

Влияние ионов ClO_4^- на электрохимическую систему $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ 714

П. БОДОГА, К. МЭРУЦОЮ

Органические расплавы — новый тип подвижной фазы для тонкослойной хроматографии. I. Описание и области применения 717

К. ФЛОРИЦА, Р. МЭТИЕШ, С. ФЛОРИЦА, М. МЭТИЕШ, Т. ВИЛИЧ, Н. ПРОШТЯНУ, И. ХАВРИНЧА, М. МРАЧЕК

Определение состава кубового экстракта от перегонки спиртов C_8, полученных гидроформилированием олефинов 720

Т. БУРУЯНЭ, А. АИРИНЕЙ, И. БЕШТЮК, А. КАРАКУЛАКУ

Цветные реакции нитропроизводных дибензила с алифатическими диаминами 725

В. ВИШАН, М. С. ИОНЕСКУ, М. ДРАГОШ, Д. БЭЛУ, В. В. КОШОФРЕЦ

Аналитические исследования для определения Орнидазола в присутствии некоторых побочных продуктов реакции 728

В. КОКЕЧЬ, В. ГИТИЕ

Метод очистки биогаза 732

Е. Р. ДУШКА, Л. ШМИДТ

Проверка поведения композитного материала Полстиф при термических шоках 734

Желающие вступить в перьписку авторами могут обртиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

INHALT

Der 23. August — der grosse Feiertag des rumänischen Volkes 668

A. CĂLUȘARU
Mathematischer nicht numerischer Ausdruck der Strukturen und der chemischen Reaktionen. XII. Symetrische (Colhom) und antisymetrische (Redox) chemische Umsetzungen 673

V. V. JINESCU
Prinzip der kritischen Energie. (IV). Anwendungen im Falle der variablen nicht isothermen Beanspruchungen und der Beanspruchungen mit mehreren Belastungsstufen 677

D. GEANĂ, R. TĂNĂSESCU
Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften für Flüssigkeiten mit einer kubischen allgemeinen Zustandsgleichung 682

C. MAJDIK, A. KÖVENDI, S. MATEI, D. BREAZU
O-aryl-cetoxyme. II. Herstellung einiger 2-(Phenyl)-nitrobenzofurane aus O-(nitrophenyl)-acetophenoxym 689

S. NICULESCU, M. ARSENE, E. GHERGHEAȚĂ, E. DAVID, E. BAY, S. STRAJA, L. SINGUREANU
Herstellung einiger Präparate mit katalasischer Wirkung von mikrobieller Herkunft. V. Stimulierung der Biosynthese der Katalase mit H_2O_2 694

N. BÎLBĂ, N. NAUM, D. BÎLBĂ, V. ABABI
Synthetisches Mordenith. II. Struktur-adsorptive Charakterisierung 698

L. TUDOR, C. RADOVICI, E. RĂDNEANȚU, A. DEȘANU, L. STĂNESCU
Feststoff-Schmelze-Reaktionen im Herstellungsprozess der Düngemittel mit kontrollierter Löslichkeit 702

M. PECULEA
Bewertung der gasförmigen Abstösse von der Ammoniaksynthese zur Rückgewinnung von Wasserstoff und zur Trennung von Argon und Helium 706

A. MATEESCU, C. D. MATEESCU, I. TOMA, L. ȘERBĂNESCU
Einfluss der ClO_4—Ionen auf das elektrochemische System $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ 714

P. BODOGA, C. MĂRUȚOIU
Organische Schmelzen — ein neuer Typ von beweglicher Phase für die Dünnschichtchromatographie. I. Vorstellung und Anwendungsgebiete 717

C. FLORIȚA, R. MĂTIEȘ, Ș. FLORIȚA, M. MĂTIEȘ, T. VILICS, M. PROȘTEANU, I. HAVRINCEA, M. MRACEC
Bestimmung der Zusammensetzung von Sumpfextrakt von der Destillation der durch Hydroformilierung der Olefine hergestellten C_8-Alkohole 720

T. BURUIANĂ, A. AIRINEI, I. BEȘTIUC, A. CARACULACU
Colorimetrische Reaktionen der Nitroderivate von Dibenzyl mit aliphatischen Diaminen 725

V. VIȘAN, M. S. IONESCU, M. DRAGOȘ, D. BELU, V. V. COȘOFREȚ
Analytische Untersuchungen zur Bestimmung von Ornidasol in der Anwesenheit einiger Nebenprodukte 728

V. COCHECI, V. GITYE
Reinigungsverfahren für Biogas 732

E. R. DUSCHKA, L. SCHMIDT
Prüfung des Verhaltens von Compoundwerkstoff Polstif bei thermischen Stössen 734

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Kombinat für chemische Düngemittel „AZOMUREȘ" — Tg.-Mureș. Teilansicht

SOMMAIRE

23 Août — grande fête nationale du peuple roumain 668

A. CĂLUȘARU
Expression mathématique non-numérique des structures et des réactions chimiques. XII. Transformations chimiques simétriques(colhom) et antisimétriques(redox) 673

V. V. JINESCU
Principe de l'énergie critique. IV. Applications au cas des sollicitations variables non-isothermes et des sollicitations à plusieurs degrès de chargement 677

D. GEANĂ, R. TĂNĂSESCU
Calcul des propriétés thermodynamiques pour fluides à une équation générale cubique d'état 682

C. MAJDIK, A. KÖVENDI, S. MATEI, D. BREAZU
O-arylecétoxymes. II. Préparation de quelques 2-(aryle)-nitrobenzofurannes de O-(nitrophényle)-acétophénonoxyme 689

S. NICULESCU, M. ARSENE, E. GHERGHEAȚĂ, E. DAVID, E. BAY, S. STRAJA, L. SINGUREANU
Obtention de quelques préparations à activité catalasique d'origine microbienne. V. Stimulation à H_2O_2 de la biosynthèse de la catalase 694

N. BÎLBĂ, N. NAUM, D. BÎLBĂ, V. ABABI
Mordénite synthétique. II. Caractérisation structural-adsorbtive 698

L. TUDOR, C. RADOVICI, E. RĂDNEANȚU, A. DEȘANU, L. STĂNESCU
Réactions solide-coulée au processus d'obtention des engrais à solubilité controlée 702

M. PECULEA
Valorisation des purges gazeuses de la synthèse de l'ammoniac en vue de la récupération de l'hydrogène et de la séparation de l'argon et du helium 706

A. MATEESCU, C. D. MATEESCU, I. TOMA, L. ȘERBĂNESCU
Influence des ions de ClO_4^- sur le système électrochimique $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ 714

P. BODOGA, C. MĂRUȚOIU
Coulées organiques — un nouveau type de phase mobile pour la chromatographie à couche mince. I. Présentation et domaines d'application 717

C. FLORIȚA, R. MĂTIEȘ, Ș. FLORIȚA, M. MĂTIEȘ, T. VILICS, M. PROȘTEANU, I. HAVRINCEA, M. MRACEC
Détermination de la composition de l'extrait du four de la distillation des alcools C_8 obtenus par la hydroformilation des oléfines 720

T. BURUIANĂ, A. AIRINEI, I. BEȘTIUC, A. CARACULACU
Réactions colorimétriques des nitrodérivés du dibenzyle à diamines aliphatiques 725

V. VIȘAN, M. S. IONESCU, M. DRAGOȘ, D. BELU, V. V. COȘOFREȚ
Etudes analytiques pour la détermination de l'Ornidazole en présence de quelques produits secondaires de réaction 728

V. COCHECI, V. GITYE
Procédé de purification du biogaze 732

E. R. DUSCHKA, L. SCHMIDT
Vérification du comportement de la matière composite Polstif aux chocs thermiques 734

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

A 45-a aniversare a victoriei revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă

23 AUGUST — marea sărbătoare națională a poporului român

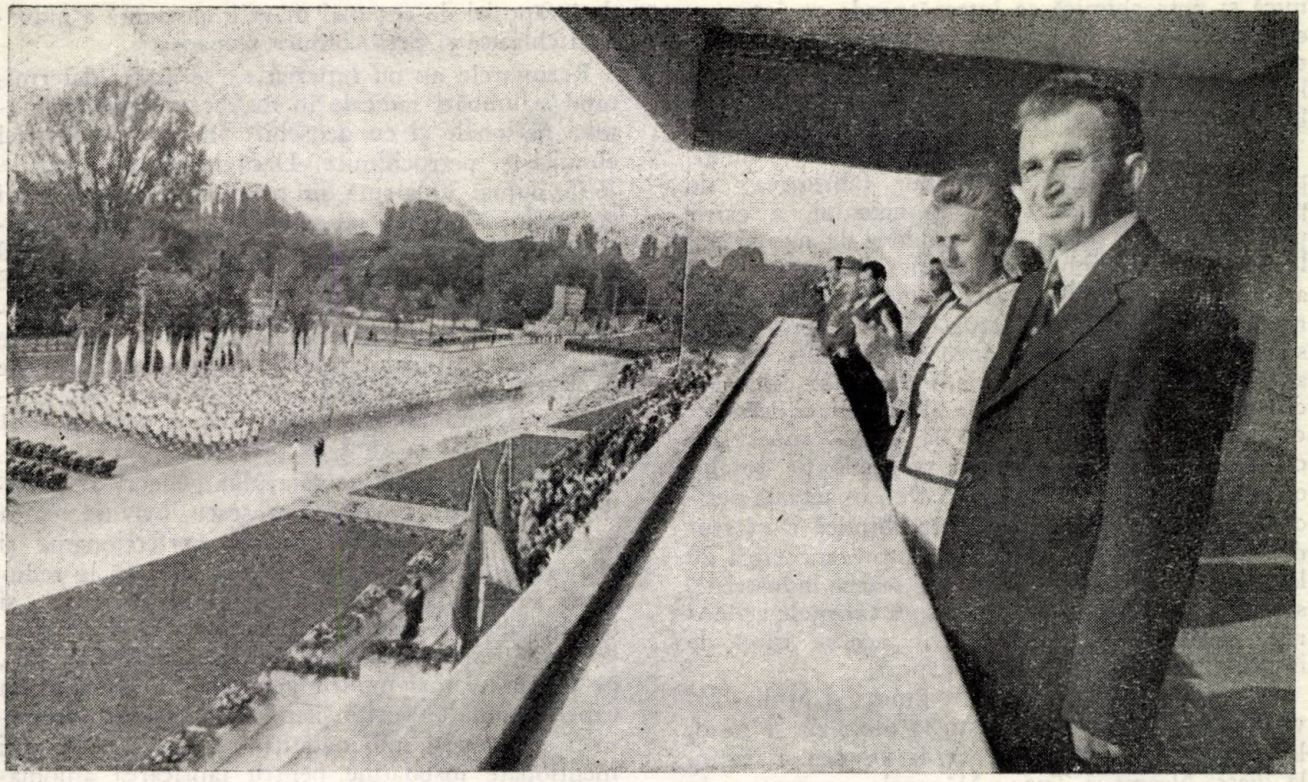
Istoricul eveniment care în urmă cu 45 de ani a marcat cel mai important moment în existența milenară a poporului român — ziua de 23 August — se sărbătorește în condițiile de puternică efervescență politică, determinată de pregătirile pentru cel de-al XIV-lea Congres al partidului, cînd întregul partid și practic întreaga națiune se pronunță cu viu entuziasm pentru realegerea în suprema funcție de secretar general al Partidului Comunist Român a tovarășului Nicolae Ceaușescu, cel mai de seamă fiu al poporului român, Erou între eroii neamului, ctitorul de geniu al României socialiste moderne, conducătorul vizionar al întregii națiuni pe drumul prosperității și bunăstării, strălucită personalitate a lumii contemporane, luptător pentru cauza socialismului și comunismului, a păcii și colaborării în lume, ca o chezășie sigură a mersului înainte al României pe noi culmi de civilizație și progres.

Întreaga dezvoltare a țării noastre în perioada care a trecut de la 23 August 1944, desfășurată sub steagul revoluției și construcției socialiste, pune în pregnantă lumină însemnătatea fundamentală a opțiunii de acum patru decenii și jumătate pentru destinele poporului nostru, pentru îndeplinirea aspirațiilor sale de progres economic și social, de dezvoltare liberă, demnă și suverană. În cuvîntarea rostită la marea Adunare solemnă, organizată cu prilejul acestei aniversări, tovarășul Nicolae Ceaușescu remarca faptul că, „în existența milenară a poporului nostru, revoluția de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă de la 23 August 1944 reprezintă, s-ar putea spune, cel mai important eveniment, deschizînd pentru prima oară calea unei adevărate libertăți și independențe, a trecerii puterii în mîinile poporului, care a asigurat înfăptuirea, sub conducerea Partidului Comunist Român, a năzuințelor întregii națiuni, făurirea celei mai drepte orînduiri — orînduirea socialistă pe pămîntul patriei noastre".

Realizările epocale astfel obținute au dat o strălucită atestare strategiei politice a P.C.R., organizatorul și conducătorul glorioasei revoluții declanșate în August 1944, forța politică sub a cărei conducere clarvăzătoare poporul român a înlăturat rînduielile întemeiate pe asuprire și inegalitate socială, a trecut la edificarea societății socialiste, străbătînd într-un răstimp scurt mai multe etape istorice, marcate de profunde prefaceri revoluționare pe calea ridicării întregului popor pe noi trepte de progres și civilizație.

Prin idealurile în numele cărora s-a realizat, prin forțele sociale pe care s-a sprijinit, revoluția din august 1944 se înscrie pe linia a ceea ce are mai bun, mai luminos, mai eroic istoria românească, stînd mărturie a continuității neîntrerupte a celor mai profunde interese și aspirații ale națiunii, a forței pe care o dă unui popor convingerea în dreptatea cauzei pentru care luptă, a capacității acestuia de a-și mobiliza energiile sub semnul unor obiective și cerințe vitale.

În acest proces, un rol hotărîtor a avut Congresul al IX-lea al partidului din 1965, cînd, prin voința unanimă și entuziastă a întregului partid, tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost ales în funcția de secretar general al Partidului Comunist Român pentru a conduce destinele națiunii noastre în epoca ce s-a dovedit a fi cea mai fertilă din istoria poporului român, pe care cu mîndrie patriotică o numim „EPOCA NICOLAE CEAUȘESCU".



Punînd capăt unei perioade de copiere şi manifestare a dogmatismului, Congresul al IX-lea al partidului a redat sentimentul de demnitate şi independenţă a poporului şi a marcat trecerea la făurirea socialismului prin aplicarea legilor generale de dezvoltare a societăţii şi a principiilor socialismului ştiinţific la realităţile şi condiţiile specifice României, cu poporul pentru popor.

Ca urmare a concepţiei complet novatoare, de mare deschidere politică, profund ştiinţifică şi revoluţionară, puternic ancorată în istoria şi realităţile româneşti a tovarăşului Nicolae Ceauşescu, întreaga activitate economică a cunoscut ritmuri fără precedent. În comparaţie cu anul 1945, producţia industrială a patriei noastre a crescut de 135 de ori, din care de 120 ori după Congresul al IX-lea al partidului, iar cea agricolă de 10 ori, respectiv de 6 ori după acest congres. Venitul naţional a sporit în aceste perioade de 40 şi respectiv de 33 de ori.

La baza acestor grandioase realizări a stat teza de cardinală însemnătate pentru teoria şi practica edificării socialiste a ilustrului conducător al partidului şi statului nostru, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, de industrializare, în concordanţă cu cele mai noi cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii moderne, care a asigurat dezvoltarea dinamică şi armonioasă a întregii economii. Contribuţia hotărîtoare a industriei se regăseşte în toate marile realizări pe care poporul nostru le-a obţinut în această perioadă, fie că este vorba de creşterea fără precedent a avuţiei naţionale, de lichidarea completă a datoriei externe şi dobîndirea, pe această cale, a deplinei independenţe economice şi politice, de deplina egalitate în drepturi şi obligaţii a tuturor cetăţenilor patriei, fie că ne referim la monumentalele construcţii, cum sînt Canalul Dunăre—Marea Neagră sau Transfăgărăşanul, noua înfăţişare modernă a capitalei, centrul civic şi metroul bucureştean, la complexul rutier feroviar Feteşti—Cernavodă, la marile cetăţi ale energeticii, construcţiei de maşini, electronicii, la recoltele fără egal pe tot cuprinsul patriei, ori la milioanele de locuinţe, de locuri noi de muncă create în acest răstimp.

În acest cadru, un loc aparte a fost rezervat industriei chimice şi petrochimice, ca ramură de vîrf, purtătoare prin excelenţă a noului şi a progresului tehnic. Subliniind importanţa pe care o are aplicarea practică a noilor cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii pentru făurirea şi dezvoltarea unei economii moderne, asigurarea progresului şi prosperităţii generale a societăţii, tovarăşul Nicolae Ceauşescu remarca faptul că „în cadrul ştiinţelor, chimia ocupă o poziţie deosebită, conferită în primul rînd de larga ei aplicabilitate, de multitudinea utilizării datelor ei".

Rod al gîndirii profund ştiinţifice şi patriotice, strategiei şi tacticii revoluţionare de dezvoltare a patriei noastre, promovate de secretarul general al partidului, preşedintele Republicii Socialiste România, industria chimică şi petrochimică a ocupat şi ocupă un rol prioritar în dezvoltarea economiei naţionale, în concordanţă cu importanţa sa pentru progresul general al societăţii. Aceasta cu atît mai mult cu cît România oferă condiţii favorabile pentru această industrie — resurse de materii prime ieftine şi de bună calitate, posibilităţi de desfacere a produselor, precum şi un potenţial ridicat de cercetare existent în acest domeniu. Industria chi-

mică și petrochimică se întrepătrunde cu întreaga economie națională, participînd la producția, practic, a tuturor celorlalte ramuri ale industriei, la paleta mereu diversificată de bunuri de larg consum și este prezentă activ în agricultură.

Dispunînd în anul 1945 doar de cîteva unități, profilate pe prelucrarea țițeiului, fabricarea de produse clorosodice și a amoniacului, a căror producție totală deținea o pondere de numai 3,2 la sută din ansamblul producției industriale — și așa reduse — a țării, industria chimică și petrochimică din România s-a situat în anii construcției socialiste și cu deosebire după Congresul al IX-lea al partidului între ramurile industriale cele mai dinamice, cu ritmuri anuale de creștere deosebit de înalte — între 10 și 18 la sută — superioare celor înregistrate în aceeași perioadă pe totalul economiei, cît și în alte țări. Astfel, în această perioadă, industria chimică și petrochimică a crescut de peste 1 200 ori, deținînd în prezent circa 20 la sută din valoarea producției marfă industriale, satisfăcînd în cea mai mare măsură cerințele economiei naționale și dispunînd în același timp de importante cantități pentru export.

Pe întreg cuprinsul țării, la Pitești și Midia-Năvodari, la Ploiești și Borzești, la Slobozia și Arad, la Tîrgu-Mureș și Timișoara, la Oradea și Bacău, la Piatra-Neamț și Turnu-Măgurele, precum și în alte multe orașe, pot fi întîlnite siluetele moderne ale obiectivelor industriei noastre chimice și petrochimice, ca o strălucită confirmare a consecvenței cu care s-a acționat și se acționează pentru înfăptuirea programului de industrializare pe baza celor mai noi realizări ale științei și tehnicii. Astfel, din 1965 și pînă în prezent, au intrat în funcțiune peste 1300 de capacități și obiective ale acestei ramuri.

Un rol de cea mai mare însemnătate în obținerea rezultatelor ce situează chimia și petrochimia românească pe un loc de frunte nu numai în ansamblul economiei naționale, ci și pe plan mondial revine cercetării științifice și ingineriei tehnologice de profil, organizată și condusă cu înaltă competență de către tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, strălucit exemplu de spirit creator și dăruire revoluționară, a cărei prodigioasă operă științifică, unanim recunoscută pe plan mondial, are astăzi o înaltă valoare de referință în ramuri de vîrf ale chimiei moderne. Relevînd în profunzime cerințele dezvoltării în condițiile specifice ale țării noastre și ale revoluției tehnico-științifice, tovarășa Elena Ceaușescu a inițiat un model organizatoric nou al activității de cercetare—dezvoltare și introducere în producție a progresului tehnic, aplicat la început în chimie și extins apoi la celelalte ramuri. Cercetarea științifică și ingineria tehnologică au fost ferm orientate în direcțiile principale ale progresului tehnico-științific, rezultatele respective contribuind în mod hotărîtor la valorificarea superioară a resurselor materiale ale țării, la obținerea unor produse noi pe bază de tehnologii moderne și în condiții de competitivitate ridicată, la deschiderea de noi căi în domeniul resurselor de energie și la perfecționarea tehnologiilor existente. Opera științifică, deosebit de vastă a tovarășei Elena Ceaușescu constituie un izvor de înfăptuiri de cea mai mare importanță a industriei chimice și petrochimice românești.

Rezultatele nu au întîrziat să se arate, determinînd schimbări radicale în însăși structura economiei naționale și cu deosebire în cea a industriei chimice și petrochimice. Dacă în perioada 1970—1975, numai 30 la sută din producția acestei ramuri era obținută pe baza unor tehnologii proprii, această pondere a crescut în perioada 1976—1980 la 80 la sută, pentru ca în prezent să fie de peste 97—98 la sută. În continuare este prevăzut ca toate obiectivele de investiții să aibă la bază în exclusivitate tehnologii originale proprii. O serie de produse au fost modernizate și au apărut produse noi, ponderea acestora crescînd de la 5,8 la sută în 1981 — la peste 20 la sută în prezent.

Potrivit indicației secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, privind luarea unor „măsuri hotărîte pentru perfecționarea și elaborarea de noi tehnologii care să ducă la reducerea substanțială a consumurilor de materiale și combustibil, la creșterea randamentului producției, la simplificarea proceselor tehnologice", s-a ajuns, pe parcursul mai multor generații de instalații, la capacități mult sporite și indicatori tehnico-economici substanțial îmbunătățiți. În acest sens pot fi menționate instalațiile pentru fabricarea amoniacului, care de-a lungul a patru generații au evoluat de la 65 000 t/an amoniac în anul 1960, la 300 000 t/an în anul 1986, consumul de combustibil convențional pe tona de amoniac reducîndu-se în acest interval la aproximativ jumătate. Totodată, s-a îmbunătățit structura producției în comparație cu resursele disponibile și necesitatea asigurării unui grad superior de prelucrare a materiilor prime, creșterea continuă a eficienței economice. Astfel, dacă în 1970 un loc precumpănitor în structura activităților respective o deținea prelucrarea țițeiului — 49 la sută—, subramurile de vîrf, ca, de pildă, medicamentele, firele și fibrele sintetice, avînd un rol modest, cu numai 6,1 procente, s-a ajuns ca în anul 1985 ponderea prelucrării primare a țițeiului să scadă la 32 la sută. Totodată a crescut ponderea producției de asemenea produse cu grad înalt de prelucrare, cum sînt îngrășămintele chimice — de la 6,4 la sută la 8,6 la sută, a firelor și fibrelor sintetice — de la 5 la 7,2 la sută, a medicamentelor și produselor farmaceutice — de la 1,1 la 5,8 la sută. S-a acționat pentru îmbunătățirea structurii producției prin creșterea subramurilor mici consumatoare de resurse materiale și energetice, cu eficiență economică ridicată, cum sînt, spre exemplu, produsele de sinteză organică fină care, deși încă insuficient dezvoltate, reprezintă în prezent aproximativ 10 la sută din totalul producției.

Atenția acordată dezvoltării acestor produse, programele speciale elaborate și puse în aplicare în această privință, orientarea cercetării spre asigurarea tehnologiilor de mic tonaj și sinteză fină au condus la apariția în nomenclatorul produselor chimice românești a unor produse specifice biotehnologiilor — pentru care s-au realizat platformele industriale de la Calafat și Curtea de Argeș, a

unor noi reactivi și compuși ai metalelor rare ultrapure, a unor medicamente pe baza extractelor de plante, în cadrul unor instalații și capacități mici, amplasate în apropierea zonelor de recoltare, precum și a unor produse cosmetice. De asemenea, s-a extins producția în domeniul industriei de săpunuri și detergenți.

La realizarea unei structuri moderne a ramurii, o contribuție deosebită are dezvoltarea petrochimiei, cantitatea de fracțiuni petroliere supuse chimizării în România crescînd continuu — de la 0,4 la sută în 1960 la 12 la sută în 1987. Numai în perioada 1980—1987 gradul de chimizare a țițeiului a crescut de circa 1,8 ori, ajungînd să fie de aproximativ 1,2 ori mai mare, comparativ cu media mondială a anului 1985.

Ca urmare a acestor realizări, releva tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu în cuvîntarea rostită la cel de-al III-lea Congres național de chimie, în septembrie anul trecut, industria chimică și petrochimică românească este „în stare să satisfacă în cele mai bune condiții cerințele actuale și de perspectivă ale dezvoltării economico-sociale a patriei, să aibă un rol tot mai important în întreaga dezvoltare și ridicarea continuă a nivelului de trai material și spiritual al poporului". În prezent se acționează pentru realizarea sarcinii relevate la acest Congres ca în următorii 3—4 ani să se obțină, prin folosirea mai eficientă a mijloacelor tehnico-materiale și a forței umane, o creștere a producției pe actualele capacități de cel puțin 50 la sută. Astfel, s-au creat condițiile ca la sfîrșitul acestui cincinal țara noastră să se situeze, în ceea ce privește chimia și petrochimia, în rîndul țărilor dezvoltate industrial.

Toate acestea au asigurat și premisele competitivității produselor industriei chimice și petrochimice românești pe plan internațional, ceea ce s-a reflectat în mod pozitiv asupra dinamicii și structurii exportului nostru de aceste produse, ca parte integrantă importantă a realizărilor ce au condus la lichidarea atît de rapidă a datoriei externe și obținerea unor excedente care permit creșterea în continuare a schimburilor și cooperării României cu celelalte state. Astfel, volumul acestui export a crescut de la 16 miliarde lei în 1980, la 25,8 miliarde lei în 1987, în prezent ajungîndu-se ca produsele chimice și petrochimice să dețină o pondere de circa 30 la sută din totalul volumului de export al României. La acestea se adaugă exportul de tehnologie românească, precum și o multilaterală asistență tehnică inclusiv în domeniul livrării de utilaje. O serie de obiective ale industriei chimice și petrochimice construite de România în străinătate au intrat ca jaloane de referință în analele relațiilor de prietenie și colaborare cu țările respective: rafinăriile Anatolia Centrală în Turcia, Banias în Siria, Karachi în Pakistan, Zarka în Iordania, Balsh în Albania și altele, complexe de îngrășăminte chimice în Siria, R. P. Chineză și Turcia, fabrici de fibre sintetice în R. P. D. Coreeană, R. P. Chineză și altele.

Largi dimensiuni de dezvoltare a industriei chimice și petrochimice se deschid și în perioada următoare, potrivit proiectului Programului-Directivă al Congresului al XIV-lea al P.C.R. cu privire la dezvoltarea economico-socială a României în cincinalul 1991—1995 și orientările de perspectivă pînă în anii 2000—2010, elaborat cu contribuția determinantă a secretarului general al partidului, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, care, prin geniala capacitate de pătrundere a legilor obiective, a esenței fenomenelor și proceselor social-economice, a tendințelor dominante ale revoluției tehnico-științifice și transformărilor revoluționare, a conceput și pentru orizontul sfîrșitului de mileniu, ca de altfel întreaga perioadă deschisă de Congresul al IX-lea al partidului, un program românesc de construire a socialismului cu poporul și pentru popor, expresie a aplicării creatoare a legităților generale și principiilor socialismului științific la condițiile și realitățile României. Conform acestui proiect de Program „în industria chimică și petrochimică vor fi elaborate și promovate noi tehnologii, care asigură integrarea fluxurilor de fabricație și creșterea accentuată a randamentului la prelucrare, reducerea consumurilor materiale și energetice, ridicarea nivelului calitativ al producției". În acest sens se prevede adîncirea procesului de valorificare superioară a țițeiului, gazelor naturale și celorlalte materii prime; diversificarea fabricației și creșterea calității maselor plastice, fibrelor și firelor, precum și a cauciucurilor sintetice; creșterea producției chimice din domeniul sintezei fine și de mic tonaj; asimilarea de noi sortimente superioare de celuloză și hîrtie; valorificarea complexă a resurselor de metale neferoase și rare.

În acest fel, industria chimică și petrochimică, alături de celelalte ramuri ale economiei naționale, își aduce contribuția sa efectivă la realizarea obiectivelor de edificare a socialismului și comunismului pe pămîntul României, asigurarea întregului popor a unui nivel ridicat de viață, material și spiritual.

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A CIANURII DE BENZIL

Brevet R.S.R. nr. 94675

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a cianurii de benzil, produs utilizat în industria farmaceutică.

Conform procedeului descris, se supune reacţiei clorura de benzil cu cianura de potasiu la un raport molar cianură/clorură de 0,8—1; reacţia are loc la temperatura de fierbere a amestecului de reacţie, în prezenţa alcoolului etilic drept solvent organic, timpul de reacţie fiind de 2,5—3h.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— procedeu simplu, faze puţine, randament de peste 90%;

— cianura de sodiu lipsă în produsele de reacţie;

— produsul secundar NaCl se separă printr-o simplă fază de filtrare, deoarece este insolubil în mediul de reacţie;

— clorura de benzil şi alcoolul etilic se recirculă în proces.

Dosar nr. 123723
Data înregistrării: 16.06.86
Data publicării: 30.07.88
Int. Cl.[4]: C07C121/68

Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaş, Judeţul Sibiu
Titular: Întreprinderea Chimică Turda, Judeţul Cluj.

COMPOZIŢIE PENTRU ÎNĂLBIREA CIUPERCILOR ÎNAINTE DE CONSERVARE ŞI ÎN TIMPUL CONSERVĂRII

Brevet R.S.R. nr. 94097

Compoziţia conform invenţiei este constituită din 85 p. gr. clorură de sodiu, 10 p. gr. bisulfit de sodiu, o parte pirofosfat de sodiu, 3,89 p. gr. glucoză, 0,1—1 p. gr. citrat de sodiu şi 0,01—2 p. gr. aromă naturală, aleasă dintre extract natural lichid de ciuperci, sau din planta *Levisticum officinale Koch*, pulbere de ciuperci sau din frunze uscate de *Levisticum officinale* sau amestec al acestora.

Avantajul compoziţiei, conform invenţiei, constă în aceea că permite păstrarea culorii şi a aromei proprii ciupercilor, în timpul prelucrării şi pe toată durata de conservare a lor.

Dosar nr. 122247
Data înregistrării: 17.02.86
Data publicării: 30.04.88

Int. Cl.[4]: A23L3/34; A23L1/28; A23L1/272
Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

ULEIURI SINTETICE DE UNGERE PENTRU INDUSTRIA PIELĂRIEI

Brevet R.S.R. nr. 94212

Invenţia se referă la uleiuri sintetice utilizate pentru ungerea pieilor de box şi a pieilor velurate.

Uleiurile conform invenţiei sînt constituite din 32—45% trigliceridă sintetică sulfitată, de preferinţă trioleină sulfitată cu un conţinut minimum de 2% SO_3 legat organic, 0—10% trigliceridă naturală sulfitată, de preferinţă ulei de peşte sulfitat cu un conţinut de minimum 2,5% SO_3 legat organic, 0—12% parafină clorurată cu un grad de clorurare 42%, 0—10% ulei mineral cu punct de inflamabilitate de peste 150°C, de preferinţă ulei de vaselină de uz extern, 0—10% monoetanolamidă stearică polietoxilată cu grad de etoxilare $n = 13,0—5$%, ulei de ricin polietoxilat cu grad de etoxilare $n = 30$ şi 30—40% apă.

Utilizarea agenţilor de suprafaţă neionici polietoxilaţi prezintă avantajul că asigură o ungere bună şi, implicit, o vopsire uniformă, fără pete. Repartizarea uniformă a substanţelor grase în piele este condiţionată de uleiurile minerale, evitîndu-se astfel apariţia exudatelor la suprafaţa pieilor prelucrate.

Dosar nr. 123534
Data înregistrării: 30.05.86
Data publicării: 30.05.88
Int. Cl.[4]: C10M105/42; C14C9/02

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea de Detergenţi, Timişoara.

PROCEDEU DE OBŢINERE A CROMATULUI DE LITIU

Brevet R.S.R. nr. 94391

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a cromatului de litiu, destinat utilizării ca inhibitor de coroziune pentru protecţia oţelului nealiat în sisteme apoase de bromură de litiu, folosite ca agent termic în pompele de căldură.

Conform procedeului descris în invenţie, se tratează o soluţie apoasă de maximum 10% anhidridă cromică cu o soluţie de hipoclorit de sodiu în proporţie de 0,7% faţă de soluţia de anhidridă cromică, după care se adaugă, sub agitare, în porţiuni mici, suspensia apoasă de hidroxid de litiu monohidrat în raport 1:1 pînă la 1:1,5 hidroxid de litiu monohidrat : apă, care să asigure un exces de maximum 5% hidroxid de litiu, aducerea la un *p*H de 7,0—7,3, filtrare şi cristalizare.

Invenţia prezintă avantaje prin aceea că realizează un cromat de litiu dihidrat de puritate bună, cu randamente de 94—95% faţă de anhidrida cromică.

Dosar nr. 123793
Data înregistrării: 20.06.86
Data publicării: 30.04.88

Int. Cl.[4]: C01G-37/14 C01D15/00
Titular: Combinatul de Fibre Sintetice, Iaşi.

COMPOZIŢIE PE BAZĂ DE RĂŞINĂ ACRILICĂ PENTRU LACURI SERIGRAFICE

Brevet R.S.R. nr. 93591

Invenţia se referă la o compoziţie pe bază de răşină acrilică pentru lacuri serigrafice, cu uscare la radiaţii ultraviolete.

Compoziţia este constituită din 85—90 p. gr. răşină acrilică, obţinută din metacrilat de 2-hidroxipropil, metacrilat de metil, acid acrilic, etilenglicoldimetacrilat, 8—9 p. gr. fotoiniţiator de tip fenilcetonit, 0,5—1,4 p. gr. pigment verde de tip ftalocianinic, 0,1—4,5 p. gr. antispumant de tip siliconic şi 1—4,5 p. gr. bioxid de siliciu.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— fiind o răşină acrilică în solvenţi reactivi, se reduce consumul de solvenţi clasici, aceştia putînd fi recuperaţi;

— consumul de energie pentru uscare este mic, răşina se usucă la radiaţii UV, iar poluarea este eliminată, deoarece solvenţii reactivi intră prin uscare în componenţa peliculei;

— pelicula se întăreşte în timp scurt şi, în final, creşte productivitatea;

— lacul de uscare UV se pretează la flux tehnologic continuu.

Dosar nr. 121603
Data înregistrării: 30.12.85
Data publicării: 31.12.87

Int. Cl.[4]: C08L9/02
Titular: Centrul de Cercetări pentru Protecţii Anticorosive, Lacuri şi Vopsele, Bucureşti.

PROCEDEU DE OBŢINERE A MONOCLORACETATULUI DE SODIU

Brevet R.S.R. nr. 94725

Conform procedeului descris, acidul monocloracetic se supune unei reacţii de dublu schimb cu acetatul de sodiu introdus ca atare sau preparat in situ, din acid acetic şi hidroxid sau carbonat de sodiu într-un alcool inferior, ales dintre metanol, etanol, izopropanol, butanol şi izobutanol, cu sau fără adaos de acetonă, la 10—50°C şi *p*H = 5—7,5, în raportul molar acetat de sodiu: acid monocloracetic de 0,9—1,1. Produsul rezultat se izolează prin filtrare şi spălare cu alcool sau acetonă, iar apele-mume şi cele de spălare se recirculă.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantajul că evită formarea produselor secundare şi permite recircularea repetată a apelor-mume.

Dosar nr. 124677
Data înregistrării: 03.09.86
Data publicării: 20.07.88
Int. Cl.[4]: C07C53/10

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Lacuri şi Vopsele „Policolor", Bucureşti.

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurilor și reacțiilor chimice

XII. Transformări chimice simetrice (colhom) și antisimetrice (redox)

C.Z.: 541.6:51

S-a găsit că procesele colhom (coligare-homoliză) sînt transformări simetrice, întrucît matricile de reacție corespunzătoare rămîn invariabile față de operația de permutare. Procesele redox, însă, sînt descrise de transformări antisimetrice ale căror matrici de reacție schimbă de semn ca urmare a aplicării operatorului de permutare. Matricile de reacție ale transformărilor heterolitice se pot constitui ca sume a două procese virtuale, unul de tip colhom, altul de tip redox. În acest caz, pentru procesele de disociere (electrofugă-nucleofugă), și pentru cele de asociere (electrofilă-nucleofilă), matricile sînt heterosimetrice ; o matrice a unui proces de disociere este, însă, în raport de heteroantisimetrie față de matricea corespunzătoare din grupa proceselor de asociere.

The colhom (coligation-homolysis) processes proved to be symmetrical because the reaction matrices remain unchanged during a permutation operation. But the redox processes are described by antisymmetrical transformations, whose reaction matrices undergo a change of sign after the application of the permutation operator. The reaction matrices of the heterolytic transformations are the sum of two virtual processes, one of the colhom and the other of the redox type. In this case, the matrices are heterosymmetrical for the dissociation processes (electrofugic-nucleofugic) and also for the association ones (electrophilic-nucleophilic) ; a matrix of a dissociation process is however heteroantisymmetrical as compared to its corresponding matrix from the group of the association processes.

Найдено, что процессы колгом (колигация-гомолиз) являются симметричными превращениями поскольку соответствующие реакционные матрицы остаются неизменными по отношению к операции пермутации. Процессы редокс, однако, описываются как антисимметричные превращения чьи реакционные матрицы изменяют знак вследствие приложения оператора пермутации. Реакционные матрицы гетеролитических превращений могут образовываться как суммы двух виртуальных процессов, один из которых — типа колгом, а второй — типа редокс. В этом случае, для процессов диссоциации (электробежной-нуклеобежной) и ассоциации (электрофильной-нуклеофильной) матрицы являются гетеросимметричными; матрица процесса диссоциации находится однако в отношении гетероантисимметрии к соответствующей матрице группы процессов ассоциации.

Transpunerea simbolurilor chimice în simboluri matematice a permis nu numai realizarea sistemelor expert în chimie cu ajutorul calculatoarelor, dar a oferit și o variantă riguroasă de fundamentare matematică a transformărilor chimice [1]. O posibilitate de a descrie asemenea transformări este matricea de reacție, R. Este important să se țină seama că orice reacție chimică are un aspect dual, care este reprezentat, în esență, de perechea de procese asociere-disociere; matricile de reacție corespunzătoare sînt de forma $\pm R$, ceea ce sugerează două rădăcini ale unei ecuații matriciale de gradul doi. În esență, operația de extragere a radicalului se aplică exclusiv la generarea perechilor de matrici corelate, care corespund proceselor elementare redox și colhom. Mai departe, matricea de reacție a oricărei transformări chimice reprezintă totdeauna o sumă de matrici ale proceselor elementare.

În această lucrare se arată că transformările chimice elementare se pot trata matematic cu ajutorul operatorului de permutare, operație prin care se pune în evidență caracterul simetric al reacțiilor colhom și caracterul antisimetric al reacțiilor redox.

Nota a XI-a a apărut în Rev. Chim. **39**, nr. 12, 1988, p. 1 044.

Dr. chim. AURELIAN CĂLUȘARU, Institutul de Cercetări Chimice — București.

1. Matrici simetrice și antisimetrice

Pentru a diferenția, prin procedee matematice, natura unei transformări chimice este util să se introducă operatorul de permutare P_{ij} a speciilor atomice A_i, A_j. Prin acest operator se înțelege un simbol, care arată că pozițiile speciilor atomice i, j trebuie permutate între ele. De exemplu, dacă speciile atomice cuprinse în centrul de reacție cr sînt $cr(\ldots A_i, \ldots A_j, \ldots)$ atunci:

$$P_{ij}\ cr\ (\ldots A_i, \ldots A_j, \ldots) = cr\ (\ldots A_j, \ldots A_i \ldots) \quad (1)$$

Se consideră acum că se produc transformări electronice între speciile A_i, A_j în centrul de reacție $cr(\ldots A_i, \ldots A_j, \ldots)$. Principiul identității stării legăturii în secvența A_i—A_j sau A_j—A_i arată că starea permutată nu se deosebește de cea inițială dacă se respectă simetria sistemului ca fiind format din speciile $\cdot A_i$ și $\cdot A_j$. Dar, în cazul centrului de reacție $\cdot A_i$ și A_j, în care speciile atomice nu sînt legate între ele, dar diferă prin prezența unui electron neparticipant numai la una dintre componente, se poate observa ușor că există o diferență între starea inițială și cea permutată. Se pune problema cum se poate interpreta matematic comportarea celor două transformări, care exprimă componentele elementare ale oricărei reacții chimice.

De la început se poate înțelege ușor că matricile de reacție, care descriu cele două sensuri de transformare ale proceselor chimice elementare (disociere-asociere), diferă între ele printr-o operație de multiplicare cu un scalar. În acest fel, printr-o operație de permutare, se constată că:

$$cr(\ldots A_i, \ldots A_j \ldots) = \lambda\, cr(\ldots A_j, \ldots A_i \ldots) \quad (2)$$

unde λ este chiar factorul menționat. Într-o formă în care se consideră matricea de reacție, transformarea exprimată de relația (2) se poate scrie cu ajutorul operatorului de permutare:

$$P_{ij}R = \lambda R \quad (3)$$

Întrucît fiecare specie atomică are în matrice o poziție pe linie și una pe coloană, operatorul P_{ij} implică, atît permutarea liniilor, cît și a coloanelor care le corespund.

În partea întîi a ecuației (3), asupra matricii R acționează operatorul de permutare P_{ij}, iar în partea a doua, aceeași matrice, înmulțită cu scalarul λ. În consecință, ecuația (3) arată corelația dintre matricea de reacție R a unei transformări chimice elementare și valorile constantei λ rezultate din operațiile de permutare P_{ij}. Pentru determinarea valorilor factorului constant λ, se aplică din nou ecuației (3) operatorul de permutare P_{ij}. În acest fel, se obține:

$$P_{ij}^2 R = \lambda P_{ij}R \quad (4)$$

Operatorul de permutare P_{ij}, aplicat de două ori, nu modifică matricea R. În acest fel, partea stîngă a ecuației (4) corespunde centrului de reacție $cr(\ldots A_i, \ldots A_j, \ldots)$, iar în partea dreaptă, ținînd seama de ecuația (3) este produsul $\lambda^2 cr(\ldots A_i, \ldots A_j, \ldots)$, iar ecuația (4) se poate exprima în forma:

$$R = \lambda^2 R \quad (5)$$

de unde rezultă că:

$$\lambda^2 = 1 \quad (6)$$

Aceasta conduce la existența a două valori distincte pentru λ:

$$\lambda = \pm 1 \quad (7)$$

Valorile factorului constant λ din ecuația (3) are deci două forme diferite:

$$P_{ij}\, R = +R, \quad \lambda = +1 \quad (8)$$

sau:

$$P_{ij}\, R = -R, \quad \lambda = -1 \quad (9)$$

Prima ecuație, (8), exprimă transformări care se vor numi simetrice, iar a doua, (9), exprimă transformări care se vor numi antisimetrice față de operația de permutare a speciilor A_i și A_j din care se compune centrul de reacție.

Din cele de mai sus, rezultă că transformările posibile ale matricilor de reacție, care corespund proceselor chimice elementare, sînt matrici care, fie că rămîn neschimbate în cazul permutării speciilor chimice A_i, A_j, fie că-și schimbă semnul după o astfel de permutare. Este deci posibil să se prevadă că matricile de reacție elementare posibile sînt, fie simetrice, fie antisimetrice, față de poziția componentelor din centrul de reacție. Nu pot exista matrici elementare care să fie simetrice în raport cu o poziție și antisimetrice în raport cu cealaltă poziție a speciilor chimice A_i, A_j.

Din poziția reciprocă a speciilor A_i, A_j rezultă că sînt posibile două clase de transformări chimice:

— simetrice

$$P_{ij}\, R = R \quad (10)$$

— antisimetrice

$$P_{ij}\, R = -R \quad (11)$$

2. Transformări chimice elementare simetrice (colhom) și antisimetrice (redox)

Dacă în centrul de reacție A_i—A_j, legătura interatomică este ruptă simetric (proces elementar) după schema:

$$A_i - A_j \longrightarrow \cdot A_i + \cdot A_j, \quad (12)$$

atunci se produce o reacție de scindare homolitică.

Procesul reciproc:

$$\cdot A_i + \cdot A_j \longrightarrow A_i - A_j \quad (13)$$

reprezintă procesul chimic denumit coligare.

În formă matricială, aceste reacții se exprimă astfel:

— homoliză

$$\begin{matrix} & i & j \\ i & 0 & 1 \\ j & 1 & 0 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j \\ i & 1 & -1 \\ j & -1 & 1 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j \\ i & 1 & 0 \\ j & 0 & 1 \end{matrix} \quad (14)$$

— coligare

$$\begin{matrix} & i & j \\ i & 1 & 0 \\ j & 0 & 1 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j \\ i & -1 & 1 \\ j & 1 & -1 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j \\ i & 0 & 1 \\ j & 1 & 0 \end{matrix} \quad (15)$$

Matricile de reacţie sînt deci:

$$R_1 = R_{hom} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \text{ şi } R_2 = R_{col} = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (16)$$

Prin aplicarea operatorului de permutare P_{ij} se obţine:

$$P_{ij} R_{hom} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \text{ şi } P_{ij} R_{col} = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

Rezultă, deci, aceleaşi matrici ca cele iniţiale; factorul constant este în acest caz $\lambda = 1$.

Transformări chimice simetrice sînt deci reacţiile de coligare-homoliză sau, pe scurt, reacţiile colhom [2].

În centrul de reacţie format din componentele nelegate $\cdot A_i$ şi A_j, se poate produce un transfer de electroni după schema:

$$\cdot A_i + A_j \longrightarrow A_i + \cdot A_j \quad (18)$$

care este o reacţie de oxidare a speciei A_i şi de reducere a speciei A_j.

Procesul invers este identic cu procesul care are loc prin permutarea speciilor chimice:

$$A_i + \cdot A_j \longrightarrow \cdot A_i + A_j \quad (19)$$

deci, o reducere a speciei A_i şi o oxidare a speciei A_j.

Ca şi în cazul anterior, se scriu aceste reacţii în formă matricială:

— *oxidare*

$$\begin{matrix} & i & j \\ & 1 & 0 \\ & 0 & 0 \end{matrix} + \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{matrix} & i & j \\ & 0 & 0 \\ & 0 & 1 \end{matrix}_j^i \quad (20)$$

— *reducere*

$$\begin{matrix} & i & j \\ & 0 & 0 \\ & 0 & 1 \end{matrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{matrix} & i & j \\ & 1 & 0 \\ & 0 & 0 \end{matrix}_j^i \quad (21)$$

Pentru reacţiile redox monoelectronice, matricile de reacţie sînt:

$$R_3 = R_{ox} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ şi } R_4 = R_{red} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Se aplică acestor matrici operatorul de permutare P_{ij}:

$$P_{ij} R_{ox} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ şi } P_{ij} R_{red} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Rezultă că, prin operaţia de permutare, fiecare matrice este transformată în cealaltă. În acest caz, $\lambda = -1$.

Reacţiile redox sînt transformări chimice antisimetrice.

3. Transformări chimice heterosimetrice şi heteroantisimetrice

Dacă se consideră din nou centrul de reacţie A_i—A_j şi se exclude scindarea simetrică care a fost considerată mai sus, atunci legătura dintre speciile atomice A_i şi A_j poate fi scindată nesimetric, fie de partea primei specii, fie de partea speciei a doua, după cum urmează:

$$A_i \} - A_j \longrightarrow A_i^+ + \overline{A}_j^- \quad (24)$$

şi:

$$A_i - \} A_j \longrightarrow \overline{A}_i^- + A_j^+ \quad (25)$$

Schema (24) este cunoscută sub numele de *disociere nucleofugă*, iar schema (25) sub numele de *disociere electrofugă*.

Sub formă matricială, aceste scheme se pot scrie astfel:

— *disociere nucleofugă:*

$$\begin{matrix} & i & j \\ & 0 & 1 \\ & 1 & 0 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j \\ & 0 & -1 \\ & -1 & 2 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j \\ & 0 & 0 \\ & 0 & 2 \end{matrix}_j^i \quad (26)$$

— *disociere electrofugă:*

$$\begin{matrix} & i & j \\ & 0 & 1 \\ & 1 & 0 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j \\ & 2 & -1 \\ & -1 & 0 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j \\ & 2 & 0 \\ & 0 & 0 \end{matrix}_j^i \quad (27)$$

Aceste disocieri heterolitice, reprezentînd ruperea nesimetrică a legăturii interatomice, conţin, în mod evident, două dintre componentele elementare descrise în paragraful anterior. Această cumulare se poate arăta, în mod simplu, dacă relaţiile (24) şi (25) sînt exprimate ca o succesiune a două procese elementare virtuale:

$$A_i \overset{\}}{-} A_j \longrightarrow \cdot A_i + \cdot A_j \longrightarrow A_i^+ + \overline{A}_j^- \quad (28)$$

$$A_i \overset{\}}{-} A_j \longrightarrow \cdot A_i + \cdot A_j \longrightarrow \overline{A}_i^- + A_j^+ \quad (29)$$

Matricile de reacţie corespunzătoare procesului total pot fi deci scrise sub forma unor sume de matrici ale proceselor elementare:

$$R_{hom} + R_{ox} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (30)$$

$$R_{hom} + R_{red} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (31)$$

În consecinţă, pentru procesele de disociere heterolitică, matricile de reacţie sînt:

$$R_5 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \text{ şi } R_6 = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (32)$$

Dacă se aplică acestor matrici operatorul de permutare, atunci se obţin matricile:

$$P_{ij} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{coloane}} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 2 & -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{linii}} \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (33)$$

$$P_{ij} \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{coloane}} \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{linii}} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (34)$$

Se constată că, prin operaţia de permutare a liniilor şi coloanelor, fiecare dintre cele două matrici se transformă una în cealaltă, fără schimbarea semnelor elementelor matriciale. Acest tip de matrici sînt denumite *heterosimetrice*, una, în raport cu cealaltă.

Procesele inverse schemelor (24) şi (25) sînt procese de asociere nucleofilă, respectiv, electrofilă:

$$A_i^+ + \overline{A}_j^- \longrightarrow A_i - A_j \tag{35}$$

$$\overline{A}_i^- + A_j^+ \longrightarrow A_i - A_j \tag{36}$$

sau, în formă matricială:

— *asociere nucleofilă*

$$\begin{matrix} & i & j \\ i & 0 & 0 \\ j & 0 & 2 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j \\ i & 0 & 1 \\ j & 1 & -2 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j \\ i & 0 & 1 \\ j & 1 & 0 \end{matrix} \tag{37}$$

— *asociere electrofilă*

$$\begin{matrix} & i & j \\ i & 2 & 0 \\ j & 0 & 0 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j \\ i & -2 & 1 \\ j & 1 & 0 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j \\ i & 0 & 1 \\ j & 1 & 0 \end{matrix} \tag{38}$$

Ca şi în cazul disocierii heterolitice, aceste reacţii de asociere heterolitică sînt compuse din două trepte de reacţie, inverse schemelor (28) şi 29):

$$A_i^+ + \overline{A}_j^- \longrightarrow {}^{\cdot}A_i + {}^{\cdot}A_j \longrightarrow A_i - A_j \tag{39}$$

$$\overline{A}_i^- + A_j^+ \longrightarrow {}^{\cdot}A_i + {}^{\cdot}A_j \longrightarrow A_i - A_j \tag{40}$$

Matricile de reacţie se obţin, deci, astfel:

$$R_{red} + R_{col} = \begin{matrix} & i & j \\ i & 1 & 0 \\ j & 0 & -1 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j \\ i & -1 & 1 \\ j & 1 & -1 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j \\ i & 0 & 1 \\ j & 1 & -2 \end{matrix} \tag{41}$$

$$R_{ox} + R_{col} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{42}$$

În cazul proceselor de asociere heterolitică, matricile de reacţie sînt:

$$R_7 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -2 \end{pmatrix} \text{ şi } R_8 = \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{43}$$

Prin aplicarea operatorului de permutare, se obţin matricile:

$$P_{ij}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -2 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{coloane}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -2 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{linii}} \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{44}$$

$$P_{ij}\begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{coloane}} \begin{pmatrix} 1 & -2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{linii}} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -2 \end{pmatrix} \tag{45}$$

Şi în acest caz, prin operaţia de permutare, una dintre matrici este transformată în cealaltă. Matricile sînt, de asemenea, heterosimetrice.

Dar, dacă se consideră perechile de matrici R_5 şi R_7, ca şi R_6 şi R_8, se constată interrelaţia dintre elementele fiecărei perechi de tipul:

$$P_{ij} R_5 = \lambda R_7, \ \lambda = -1 \tag{46}$$

$$P_{ij} R_6 = \lambda R_8, \ \lambda = -1 \tag{47}$$

Prin acest tip de operaţii, matricile arată tipul de relaţie antisimetrică şi, prin urmare, sînt denumite matrici *heteroantisimetrice*.

Rezultă, din cele de mai sus, că transformările heterolitice conţin totdeauna o componentă simetrică (colhom) şi una antisimetrică (redox).

4. Transformări redox multielectronice

În procesul de transfer electronic, este posibil să se transfere mai mult decît un electron. Schema de reacţie generală este, în acest caz, următoarea:

— *oxidare*

$$^{n\cdot}A_i + A_j \longrightarrow A_i + {}^{n\cdot}A_j \tag{48}$$

— *reducere*

$$A_i + {}^{n\cdot}A_j \longrightarrow {}^{n\cdot}A_i + A_j \tag{49}$$

Matricile de reacţie care corespund acestor transformări sînt:

$$R_9 = \begin{pmatrix} -n & 0 \\ 0 & n \end{pmatrix} = n\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ şi } R_{10} = \begin{pmatrix} n & 0 \\ 0 & -n \end{pmatrix} = n\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{50}$$

ceea ce reprezintă multiplicarea cu scalarul n a matricilor (22).

5. Matrici pentru centri de reacţie cu mai mulţi atomi

În cazul centrilor de reacţie cu mai mulţi atomi, matricile de reacţie se obţin prin adunarea proceselor elementare care compun reacţia. Este, însă, necesar ca matricile elementare să fie localizate în matricea generală, în funcţie de indexarea fiecărei specii atomice din centrul de reacţie.

Suma de matrici se notează folosind simbolul numit sumă în pătrat:

$$R_{mn} = R_a \boxed{+} R_b \boxed{+} \ldots\ldots \boxed{+} R_u \boxed{+} \ldots\ldots \tag{51}$$

O tratare detaliată a acestui caz a fost prezentată în lucrări anterioare [3, 4]. Concluzia este că marea majoritate a proceselor chimice se compun din transformări simetrice (colhom), antisimetrice (redox) heterosimetrice şi heteroantisimetrice (heterolitice).

Bibliografie

1. CĂLUŞARU, A., Rev. Roumaine Chim., 33, 1988, p. 921.
2. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, 1987, p. 869; idem, ibid., 39, 1988, p. 390.
3. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, 1987, p. 373, 461, 653.
4. CĂLUŞARU, A., „Representation of Chemical Structures by Matrices and Computer Algorithms", Chap. 32, în: „Heat and Mass Transfer" 3(N. P. Cheremisinoff Editor), Gulf Publishers, New Jersey, 1989, p. 1197.

Intrat în redacţie: 10.V.1989

VALERIU V. JINESCU

Principiul energiei critice

IV. Aplicații în cazul solicitărilor variabile neizoterme și al solicitărilor cu mai multe trepte de încărcare*

C.Z.: 621.499

Se aplică principiul energiei critice la analiza solicitărilor variabile neizoterme, atît în cazul în care mărirea temperaturii epruvetei se datorește încălzirii externe, cît și în cazul în care aceasta se datorește încălzirii prin efect disipativ. În continuare, pe baza principiului energiei critice, se deduc relațiile pentru degradarea totală a materialului produsă de solicitările variabile cu mai multe trepte de încărcare, atît în cazul tensiunilor maxime mai mici decît limita de curgere, cît și în cazul tensiunilor maxime mai mari decît limita de curgere.

The principle of the critical energy is applied to the analysis of the non-isothermal variable strains when the sample temperature increases owing to the external heating and when the heating is done by a dissipating effect. On the basis of the critical energy principle, the relations for the total degradation of the material are deduced. The degradation is produced by the variable strains with several loading stages, when the maximal stresses are lower than the yield limit and when the maximal strains are higher than the yield limit.

Принцип критической энергии приложен к анализу переменных неизотермических нагрузок, как в случае когда увеличение температуры образца вызвано нагревом извне, так и в случае, когда это увеличение вызвано нагревом за счёт эффекта рассеивания. В продолжение, на основе принципа критической энергии выводятся соотношения для полного разрушения материала, вызванного ступенчатыми переменными нагрузками, как для случая максимальных напряжений ниже предела течения, так и для случая максимальных напряжений выше предела течения.

5.3. Solicitări variabile neizoterme

Temperatura epruvetei sau a piesei supuse solicitării variabile poate crește în timp, fie datorită încălzirii din exterior, fie datorită încălzirii sale prin efect disipativ.

a. *Încălzirea exterioară*

Dacă încălzirea se face cu un flux termic exterior, în general, se atinge temperatura finală, T_f, după un număr relativ redus de cicluri de solicitare. În acest caz, toate relațiile stabilite anterior rămîn valabile, cu precizarea că valorile pentru $\sigma_{m,cr}$ și $\sigma_{a,cr}$ vor fi luate la temperatura T_f. Dacă $T_f \geqslant T_{fl}$, unde T_{fl} este temperatura de fluaj, atunci $\sigma_{m,cr}$ se înlocuiește fie cu rezistența tehnică de durată, σ_d, fie cu limita de fluaj, σ_{fl}.

b. *Încălzirea prin efect disipativ*

Unele materiale, în condițiile solicitării, se comportă elastovîscos, cu componentă vîscoasă pronunțată. La astfel de materiale (de exemplu, materialele metalice la temperaturi superioare temperaturii de fluaj, materialele polimerice începînd cu temperatura mediului ambiant), la fiecare ciclu de solicitare o parte din energia specifică de solicitare $E(\sigma_a)$ se transformă în căldură, E_{th}, din care o parte, E'_{th}, se acumulează în material, contribuind la mărirea temperaturii acestuia, iar o altă parte, E''_{th}, se pierde în mediul înconjurător. Cantitatea de căldură acumulată crește treptat, astfel încît, după un anumit număr de cicluri de solicitare, $N_è$, se atinge temperatura de echilibru, T_e (fig. 9, *a*).

Temperatura de echilibru crește cu mărirea amplitudinii tensiunii, σ_a. De exemplu, o epruvetă dintr-un copolimer acetalic (fig. 9, *b*), supusă solicitării alternant simetrice cu tensiuni normale, se încălzește treptat, atingînd temperatura de echilibru la peste 10^5 cicluri de solicitare.

În figura 9, *b*, temperatura de echilibru $T_e = T_0 + \Delta T_e$, T_0 fiind temperatura epruvetei înaintea primului ciclu de solicitare, iar ΔT_e — creșterea temperaturii epruvetei în momentul atingerii echilibrului termic.

Se constată că numărul ciclurilor de solicitare pînă la momentul ruperii, $N_{\sigma,cr}$, se micșorează cu creșterea amplitudinii tensiunii, σ_a (fig. 9, *b*).

* Nota a III-a a apărut în Rev. Chim. nr. 7, 1989, p. 622

Conf. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Mecanică.

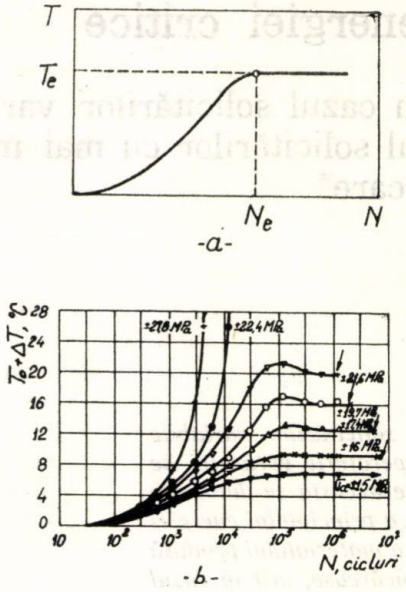


Fig. 9. Dependența dintre temperatura epruvetei — din material cu comportare elastovîscoasă — și numărul ciclurilor de solicitare variabilă:

a — în general; *b* — în cazul unei epruvete dintr-un copolimer acetalic [12] solicitată cu tensiuni normale alternant simetrice (întindere — compresiune) cu frecvența $f = 50$ Hz (300 cicluri/min.) și cu diferite amplitudini ale tensiunii, σ_a.

Săgeata ↙ indică ruperea epruvetei solicitate.

Dacă σ_a depășește o anumită valoare (specifică materialul în cauză), temperatura crește repede ajungîndu-se, de exemplu în cazul materialelor plastice, la modificarea comportării materialului și la ruperea acestuia prin înmuiere termică. (Așa s-a întîmplat la $\sigma_a = 22{,}4$ și 27,8 MPa, fig. 9, *b*).

În cazul creșterii temperaturii epruvetei în decursul solicitării, pentru $E(\sigma_a)$ din relația (33) se poate scrie:

$$E(\sigma_a) = E'(\sigma_a) + E'_{th} + E''_{th},$$

în care $E'(\sigma_a)$ este energia specifică corespunzătoare amplitudinii efective a tensiunii, σ_a. Pentru starea critică se poate scrie:

$$\frac{E(\sigma_m)}{E_{cr}(\sigma_m)} + \frac{E'(\sigma_a)}{E_{cr}(\sigma_a)} = 1 - \frac{E''_{th}}{E_{cr}} \tag{81}$$

de unde rezultă că:

$$D_{cr} = 1 - \frac{E''_{th}}{E_{cr}} < 1. \tag{82}$$

Energia termică E'_{th} determină mărirea temperaturii epruvetei și, prin aceasta, influențează valorile caracteristicilor $\sigma_{m,cr}$ și $\sigma_{a,cr}$.

La sarcini și frecvențe mari, pentru epruvete din material plastic care au conductivitate termică mică, temperatura determinată de E'_{th} poate depăși la un moment dat temperatura de fluaj. Ca urmare, pe diagrama $\sigma_a - \sigma_m$ punctele de rupere la oboseală corespund fie ruperii prin oboseală mecanică (la frecvențe de solicitare și sarcini moderate, cînd $E'_{th} \to 0$), fie cedării prin înmuiere termică sau chiar prin fluaj [12].

În cazul general al solicitării la oboseală cu un coeficient de asimetrie $R = \sigma_{min}/\sigma_{max}$ oarecare și cu $\sigma_{max} < \sigma_c$, al unui material elastovîscos cu comportare neliniară (34), prin aplicarea principiului energiei critice se obțin relațiile (38.1) și (41.1).

Starea critică (ruperea) se atinge pentru $D \geqslant D_{cr}$, în care $D_{cr} < 1$, conform relației (82).

În cazul în care $E_{th} \neq 0$:

$$\sigma_{m,cr} = \begin{cases} \sigma_r & \text{— rezistența de rupere la temperatura de echilibru, } T_e, \text{ dacă aceasta este mai mică decît temperatura de fluaj, pentru materiale } \textit{fără} \text{ plasticitate;} \\ \sigma_c & \text{— limita de curgere la temperatura de echilibru, } T_e, \text{ dacă aceasta este mai mică decît temperatura de fluaj, pentru materiale } \textit{cu} \text{ plasticitate;} \\ \sigma_d & \text{— rezistența tehnică de durată la temperatura de echilibru } T_e \text{ (dacă aceasta este mai mare decît temperatura de fluaj), după timpul } t \text{ corespunzător numărului ciclurilor de solicitare pînă la rupere, } N_{\sigma,cr}; \\ & \text{aici } t = N_{\sigma,cr}/fc, \text{ în care } f \text{ este frecvența solicitării.} \end{cases}$$

Rezistența de rupere, $\sigma_r(T)$, și limita de curgere, $\sigma_c(T)$ la temperatura de calcul, T, depind de dimensiunile elementului de construcție [13];

$$\sigma_r(T) = \sigma_{r,0}(T)\left(\frac{A_0}{A}\right)^{m_r}, \qquad \sigma_c(T) = \sigma_{c,0}(T)\left(\frac{A_0}{A}\right)^{m_c}, \tag{83}$$

în care:

$A_0 \leqslant 100$ mm² este aria secțiunii transversale a epruvetei de laborator;

A — aria secțiunii transversale a elementului de construcție;

$\sigma_{r,0}(T)$ și $\sigma_{c,0}(T)$ — rezistența de rupere și limita de curgere a epruvetei cu aria secțiunii transversale A_0. Practic, exponenții $m_r = m_c = 0{,}013$ [13].

Rezistența tehnică de durată $\sigma_d(T, t)$ la temperatura T, pentru durata t, se poate calcula, în primă aproximație, cu relația [13].

$$\sigma_d(T, t) = \sigma_r(T) \cdot \left(\frac{t}{t_0}\right)^{m_d}, \tag{84}$$

în care:

t_0 este durata pînă la ruperea epruvetei în încercarea statică de scurtă durată;

m_d — exponent funcție de material și de temperatură;

$\sigma_{a,cr}$ se calculează conform celor înscrise sub relația (38), la care se mai adaugă următoarele completări:

— rezistența la oboseală scade în medii corosive în comparație cu rezistența în aer [4; 14];

— rezistența la oboseală se micșorează cu mărirea dimensiunilor epruvetei [4, 15]; de exemplu [15]:

$$\varepsilon_d = \left(\frac{A_0}{A}\right)^{0{,}12} \tag{85}$$

Interdependența (85) pentru epruvete cu diametrul $d \leqslant 100$ mm și pentru oțeluri carbon cu $\sigma_r = 450-730$ MPa și oțeluri slab aliate cu $\sigma_r = 800-1200$ MPa, este independentă de structura materialului.

Caracterul ruperii și, în consecință, alegerea valorii lui $\sigma_{m,cr}$ depind de natura materialului epruvetei. De exemplu, pentru un copolimer acetalic, pentru

$R > 0{,}6$ predomină ruperea prin fluaj (datorită valorilor mari ale tensiunii şi valorilor relativ mici ale amplitudinii tensiunii); la $R = 1$, ruperea s-a produs prin fluaj (static) după $t = 2000$ s. Pentru $R = -1 \div 0{,}6$, cedarea materialului s-a produs prin oboseală sau prin înmuiere termică [12].

În urma prelucrării datelor experimentale ale lui Crawford şi Benham [12], obţinute pe epruvete dintr-un copolimer acetalic, solicitat cu $\sigma_m > 0$, au rezultat punctele experimentale din figura 10, care se înscriu între curbele trasate cu relaţia:

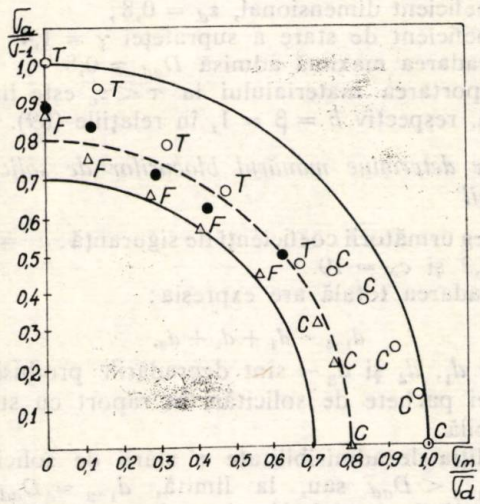


Fig. 10. Interdependenţa dintre amplitudinea relativă a tensiunii σ_a/σ_{-1} şi tensiunea medie relativă, σ_m/σ_d, pentru un copolimer acetalic (punctele experimentale, pentru frecvenţă de 5 Hz, prelucrate după [12]), pentru $N_{\sigma,\,cr} = 10^4$ (○) şi $N_{\sigma,\,cr} = 1{,}5 \cdot 10^6$ (△). Ruperea epruvetelor s-a produs prin: — oboseală (fatigue), F; — înmuiere termică, T; — fluaj (creep), C; ●— puncte corespunzătoare trecerii de la ruperea prin oboseală lacedarea prin înmuiere termică: *1* şi *2* — curbe trasate cu relaţia (86) pentru: $D_{cr} = 1$ şi $D_{cr} = 0{,}8$.

$$\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{-1}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_d}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) = D_{cr}, \qquad (86)$$

pentru $\text{sign}(P_j/P) = +1$ şi $D_{cr} = 0{,}7$ şi $1{,}0$. Relaţia (86) s-a obţinut din relaţia (38.1) cu $a = 1$, deoarece comportarea copolimerului acetalic, la $\sigma < \sigma_d$, poate fi considerată liniar-elastică, aşa cum rezultă din diagrama $\sigma - \varepsilon$ [12].

* * *

Observaţii

1. În cazul solicitării variabile *neizoterme* rămîn valabile toate relaţiile stabilite pentru solicitarea variabilă izotermă, atît pentru tensiuni mai mari, cît şi pentru tensiuni mai mici decît limita de curgere. În aceste relaţii, valorile critice pentru tensiunea medie ($\sigma_{m,cr}$ sau $\tau_{m,cr}$) cît şi pentru amplitudinea tensiunii ($\sigma_{a,cr}$ sau $\tau_{a,cr}$) se iau la temperatura de echilibru.

2. Cu ajutorul relaţiei (86) pentru $D_{cr} = 1$, se poate calcula rezistenţa de rupere la oboseală, la solicitarea cu un ciclu cu coeficient de asimetrie R, înlocuind σ_a cu σ_R. Se obţine:

$$\sigma_R = \sigma_{-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right)\right]^{1/2} \qquad (86.1)$$

Pe baza valorii lui σ_R şi a dependenţei $\sigma_a - N$, rezultă apoi numărul de cicluri de solicitare pînă la rupere, de exemplu cu utilizarea curbei Wöhler sau a relaţiei (60).

5.4. *Solicitări variabile cu mai multe trepte de încărcare*

În cazul mai multor trepte de încărcare (fig. 11), deteriorarea totală, D, se obţine prin sumarea deteriorărilor parţiale corespunzătoare tensiunii medii $\sigma_{m,j}$ şi amplitudinii tensiunii $\sigma_{a\,j}$ şi amplitudinii tensiunii $\sigma_{a,j}$ conform relaţiei:

$$D = \sum_i d_i \qquad (87)$$

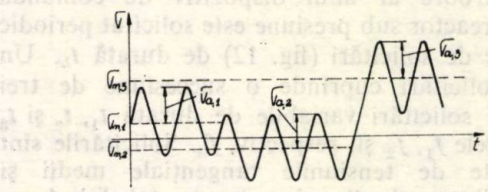


Fig. 11. Diagramă $\sigma(t)$ în cazul pachetelor de solicitări cu tensiuni maxime şi minime diferite.

a. Cazul solicitării cu tensiune maximă mai mică decît limita de curgere

Pentru un material cu comportare liniar-elastică, la solicitarea cu tensiuni normale, pe baza relaţiei (41.1) se poate scrie,

$$d_i = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)_i^{\frac{1}{\alpha}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)_i^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_i}{P}\right), \qquad (88)$$

unde $\sigma_{a,cr}$ se determină pentru numărul efectiv de cicluri de solicitare N_i cu amplitudinea $\sigma_{a,i}$, iar $\sigma_{m,cr}$ se calculează aşa cum s-a arătat anterior, în funcţie de tipul solicitării: izotermă sau neizotermă.

Dacă intervin şi solicitări cu tensiuni tangenţiale deteriorarea parţială produsă de acestea se scrie — prin analogie cu relaţia (51.1) — sub forma:

$$d_k = \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)_k^{\frac{1}{\beta}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)_k^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{P_k}{P}\right) \qquad (89)$$

În cazul solicitării numai *cu tensiuni tangenţiale*, deteriorarea totală:

$$D = \sum_k d_k \qquad (90)$$

iar în cazul solicitării *compuse*, deteriorarea totală:

$$D = \sum_i d_i + \sum_k d_k \qquad (91)$$

În toate cazurile analizate, condiţia admisibilităţii stării de solicitare rezultă prin aplicarea relaţiei (77), sau (79).

b. Cazul solicitării cu tensiune maximă mai mare decît limita de curgere

În cazul solicitării numai cu tensiuni normale avînd $\sigma_c < \sigma_{\max} < \sigma_r$, deteriorarea totală D se calculează cu relaţia (87), în care pentru d_j se utilizează relaţiile (64) pentru frecvenţe mari de solicitare şi (68), pentru solicitări cu frecvenţe mici.

În cazul solicitării numai cu tensiuni tangențiale se utilizează relația (90), în care d_k se calculează cu relația (71) pentru frecvențe mari de solicitare și cu (73) — pentru frecvențe mici de solicitare.

În cazul solicitărilor compuse, deteriorarea parțială d_i din relația (87) se calculează cu relațiile din tabelul 2, în funcție de situația concretă de rezolvat.

Condiția admisibilității stării de solicitare se verifică cu utilizarea relației (79), corespunzătoare alegerii unor coeficienți de siguranță diferiți, în funcție de tipul solicitării.

APLICAȚII

1. Un arbore al unui dispozitiv de comandă pentru un reactor sub presiune este solicitat periodic cu un bloc de solicitări (fig. 12) de durată t_b. Un bloc de solicitări cuprinde o succesiune de trei pachete de solicitări variabile de durată t_1, t_2 și t_3 cu frecvențele f_1, f_2 și, respectiv, f_3. Solicitările sînt caracterizate de tensiunile tangențiale medii și amplitudinile tensiunilor înscrise în tabelul 4.

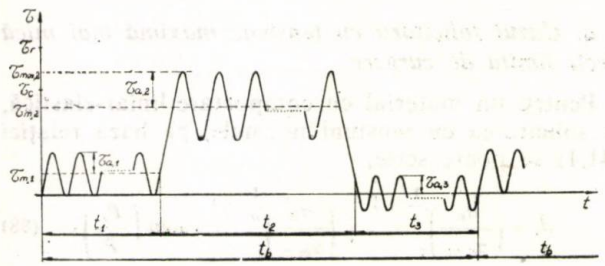


Fig. 12. Pachete de solicitări de durate t_1, t_2 și t_3 în cuprinsul unui bloc de solicitare de durată t_b.

Tabelul 4

Pachetul de solicitări	1	2	3
τ_{max}, MPa	30	270	7,4
τ_{min}, MPa	0	80	—7,4
τ_a, MPa	30	95	7,4
τ_m, MPa	30	175	0

Tensiunea maximă a solicitării $j = 2$ este mai mare decît limita de curgere, respectiv $\tau_c < \tau_{max,2} < \tau_f$ (fig. 12). Celelalte două tensiuni maxime din cuprinsul unui bloc de solicitări sînt inferioare limitei de curgere. Durata perioadei unei solicitări este, pentru pachetele 1 și 2, mai mare decît de trei ori perioada de vibrație proprie torsională a arborelui (deci solicitare *lentă*), iar pentru pachetul al treilea, t_3 este mai mic decît jumătatea perioadei de vibrație proprie torsională a arborelui. La fiecare $\Delta t = 3{,}6$ h se efectuează un bloc de solicitări.

Arborele este construit dintr-un oțel având următoarele caracteristici mecanice, calculate ținînd seamă și de aria secțiunii transversale, conform relațiilor (83), transcrise pentru tensiuni tangențiale:

$\tau_r = 420$ MPa; $\tau_{-1} = 205$ MPa;
$\tau_c = 260$ MPa; $\tau_0 = 230$ MPa;
$N_{\tau,cr} = 5 \cdot 10^6$ cicluri; $\varkappa = 2$

În secțiunea periculoasă arborele se caracterizează prin:

— coeficient de concentrare a tensiunilor, $K_\tau = 1{,}3$;
— coeficient dimensional, $\varepsilon_d = 0{,}8$;
— coeficient de stare a suprafeței $\gamma = 1{,}4$.

Degradarea maximă admisă $D_{ad} = 0{,}8$.

Comportarea materialului la $\tau < \tau_c$ este liniar-elastică, respectiv $b = \beta = 1$, în relațiile (89).

Să se determine numărul blocurilor de solicitare admisibil

Se aleg următorii coeficienți de siguranță: $c_\tau = 1{,}5$, $c_{c\tau} = 1{,}2$ și $c_N = 10$.

Degradarea totală are expresia:

$$d_{1-3} = d_1 + d_2 + d_3,$$

în care d_1, d_2 și d_3 — sînt degradările produse de cele trei pachete de solicitări în raport cu starea admisibilă.

Condiția de admisibilitate a stării de solicitare este $d_{1-3} < D_{ad}$ sau, la limită, $d_{1-3} = D_{ad}$.

Degradările parțiale d_1, d_2 și d_3 se calculează cu relațiile (89) și, respectiv, (73), transcrise în raport cu starea admisibilă:

$$d_1 = \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,ad}}\right)_1^2 + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,ad}}\right)_1^2 \text{ — solicitare lentă cu } \tau_{m,1} > 0;$$

$$d_2 = \left(\frac{N_\tau}{N_{\tau,ad}}\right)_2^2 + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,ad}}\right)_2^2 \text{ — solicitare lentă cu } \tau_{m,2} > 0;$$

$$d_3 = \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,ad}}\right)_3 \text{ — solicitare prin șoc cu } \tau_{m,3} = 0.$$

În relațiile anterioare:

$$(\tau_{a,ad})_1 = \frac{\varepsilon_d \cdot \gamma}{K_\tau} \cdot \left(\frac{\tau_0}{c_\tau}\right)_1 = \frac{0{,}8 \cdot 1{,}4}{1{,}3} \cdot \frac{230}{1{,}5} = 132{,}1 \text{ MPa};$$

$$(\tau_{a,ad})_3 = \frac{\varepsilon_d \cdot \gamma}{K_\tau}\left(\frac{\tau_{-1}}{c_\tau}\right) = \frac{0{,}8 \cdot 1{,}4}{1{,}3} \cdot \left(\frac{205}{1{,}5}\right) = 117{,}74 \text{ MPa};$$

$$(\tau_{m,ad})_1 = (\tau_{m,ad})_2 = \frac{\tau_c}{c_{c\tau}} = \frac{260}{1{,}2} = 216{,}67 \text{ MPa};$$

$$N_{\tau,ad} = \frac{N_{\tau,cr}}{c_N} = \frac{5 \cdot 10^6}{10} = 5 \cdot 10^5 \text{ cicluri.}$$

Cu datele de mai sus se obține:

$$d_1 = \left(\frac{30}{132{,}1}\right)^2 + \left(\frac{30}{216{,}67}\right)^2 = 0{,}0708;$$

$$d_2 = \left(\frac{N_\tau}{5 \cdot 10^5}\right)^2 + \left(\frac{175}{216{,}67}\right)^2 = \left(\frac{N_\tau}{5 \cdot 10^5}\right)^2 + 0{,}6523;$$

$$d_3 = \frac{7{,}4}{117{,}74} = 0{,}0629.$$

Din condiția $d_{1-3} = 0{,}8$ rezultă numărul de cicluri maxim-admise pentru pachetul de solicitare numărul 2:

$$N_{\tau,\max} = 5\cdot10^5\cdot\left[0{,}8-\left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,ad}}\right)_2^2-d_1-d_3\right]^{1/2}=$$

$$= 5\cdot10^5\cdot[0{,}8-(0{,}6523)-0{,}0708-0{,}0628]^{1/2}=$$

$$= 1{,}9216\cdot10^5 \text{ cicluri}$$

În cuprinsul unui bloc de solicitare, se efectuează $n_2 = 15$ cicluri/bloc. În consecinţă, numărul maxim admis al blocurilor de solicitare este:

$$N_b = \frac{N_{\tau,\max}}{n_2} = \frac{1{,}9216\cdot10^5}{15} = 1{,}281\cdot10^4 \text{ cicluri}$$

Procesul de lucru din reactor impune funcţionarea dispozitivului de comandă la fiecare $\Delta t = 3{,}6$ h. În consecinţă, arborele trebuie înlocuit după:

$t_T = N_b\cdot\Delta t = 1{,}281\cdot10^4\cdot3{,}6 = 46\,116$ ore de funcţionare a reactorului.

2. În cazul de la exemplul precedent, dacă $\tau_{\max,2} = 190$ MPa şi $\tau_{\min,2} = 40$ MPa, atunci $\tau_{a,2} = 75$ MPa şi $\tau_{m,2} = 115$ MPa, astfel încît:

$$d_2 = \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,ad}}\right)_2^2+\left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,ad}}\right)_2^2=\left(\frac{75}{87{,}16}\right)^2+\left(\frac{115}{216{,}67}\right)^2=$$

$$= 1{,}0221.$$

În continuare, se calculează:

$$d_{1-3} = 0{,}0708 + 1{,}0221 + 0{,}0629 = 1{,}1558.$$

Deoarece $d_{1-3} > D_{ad} = 0{,}8$, rezultă că arborele atinge starea maxim admisibilă a degradării prin oboseală înainte de a ajunge la $N = 5\cdot10^6$ cicluri de solicitare (rezistenţele admisibile $\tau_{a,ad}$ au fost calculate în raport cu caracteristicile mecanice pentru $N = 5\cdot10^6$ cicluri). În consecinţă, se determină în continuare rezistenţele admisibile pentru un ciclu de solicitări N_τ, pentru care rezistenţa la rupere la solicitări alternant simetrice, τ^*_{-1}, se calculează cu relaţia (60) scrisă pentru punctul $B(N_{\tau,cr};\ \tau_{-1})$ şi pentru un punct oarecare cu $N_\tau < N_{\tau,cr}$ (fig 13):

$$\tau_{-1}^m\cdot N_{\tau,cr} = (\tau^*_{-1})^m\cdot N_\tau,$$

de unde:

$$\tau^*_{-1} = \tau_{-1}\cdot\left(\frac{N_{\tau,cr}}{N_\tau}\right)^m.$$

Rezistenţa admisibilă pentru N_τ cicluri de solicitare are expresia:

$$\tau^*_{a,ad} = \frac{\varepsilon_d\cdot\gamma}{K_\tau}\cdot\left(\frac{\tau^*_{-1}}{c_\tau}\right)=\tau_{a,ad}\cdot\left(\frac{N_{\tau,cr}}{N_\tau}\right)^m,$$

în care, după caz, $\tau_{a,ad}$ se referă la ciclu alternant simetric, ciclu pulsator sau ciclu oarecare. Pentru cazul în discuţie, cu $m = 6$:

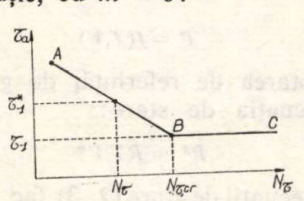


Fig. 13. Diagramă Wöhler pentru tensiuni tangenţiale (de tipul $\tau_a - N_\tau$).

$$(\tau^*_{a,ad})_1 = 132{,}1\cdot\left(\frac{5\cdot10^6}{N_\tau}\right)^6$$

$$(\tau^*_{a,ad})_2 = 105{,}60\cdot\left(\frac{5\cdot10^6}{N_\tau}\right)^6$$

$$(\tau^*_{a,ad})_3 = 117{,}74\cdot\left(\frac{5\cdot10^6}{N_\tau}\right)^6,$$

în care, pentru pachetul 2 de solicitări s-a înlocuit:

$$\tau_{a,2} = \frac{\varepsilon_d\cdot\gamma}{K_\tau}\left(\frac{\tau_R}{c_\tau}\right)=\frac{0{,}8\cdot1{,}4}{1{,}3}\cdot\left(\frac{183{,}86}{1{,}5}\right)=105{,}60 \text{ MPa}$$

unde:

$$\tau_R = \tau_{-1}\cdot\left[1-\left(\frac{\tau_m}{\tau_c}\right)^2\cdot\operatorname{sign}\left(\frac{P_f}{P}\right)\right]^{\frac{1}{2}}=205\cdot\left[1-\right.$$

$$\left.-\left(\frac{115}{260}\right)^2\right]^{1/2}=183{,}86 \text{ MPa},$$

deoarece în acest caz $\tau_m > 0$.

Valorile obţinute pentru tensiunile admisibile se introduc în expresiile lui d_1, d_2 şi d_3, care, împreună cu condiţia $d_{1-3} = 0{,}8$, dau relaţiile:

$$d_1=\left(\frac{30}{132{,}1}\right)^2\cdot\left(\frac{N_\tau}{5\cdot10^6}\right)^{12}+\left(\frac{30}{216{,}67}\right)^2=$$

$$=0{,}0516\left(\frac{N_\tau}{5\cdot10^6}\right)^{12}+0{,}0192;$$

$$d_2=\left(\frac{75}{105{,}6}\right)^2\cdot\left(\frac{N_\tau}{5\cdot10^6}\right)^{12}+\left(\frac{115}{216{,}67}\right)^2=$$

$$=0{,}5044\left(\frac{N_\tau}{5\cdot10^6}\right)^{12}+0{,}2817;$$

$$d_3=\left(\frac{74}{117{,}74}\right)\left(\frac{N_\tau}{5\cdot10^6}\right)^6=0{,}0629\cdot\left(\frac{N_\tau}{5\cdot10^6}\right)^6$$

şi, respectiv:

$$0{,}5741\left(\frac{N_\tau}{5\cdot10^6}\right)^{12}+0{,}0629\left(\frac{N_\tau}{5\cdot10^6}\right)^6-0{,}6277=0,$$

din care rezultă $N_\tau = 4{,}9\cdot10^5$ cicluri.

Numărul blocurilor de solicitare:

$$N_b = \frac{N_\tau}{n_2} = \frac{4{,}9\cdot10^5}{15} = 3{,}3\cdot10^4 \text{ cicluri.}$$

În acest caz, arborele trebuie înlocuit după:

$$t_T = N_b\cdot\Delta t = 3{,}3\cdot10^4\cdot3{,}6 = 118\,000 \text{ ore}$$

de funcţionare a reactorului, ceea ce poate corespunde cu durata de viaţă a acestuia.

Bibliografie

1. JINESCU, V. V., „Utilaj tehnologic pentru industrii de proces" II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
2. CRAWFORD, R. J., şi BENHAM, P. P., J. Mechanical Eng. Sci., 16, nr. 3, 1974, p. 178.
3. MAHUTOV, N. A., „Deformaţionîe kriterii razruşenia i rascet elementov konstrukţii na procineosti, Izd. Maşinostroenie, Moscova, 1981.
4. DJABOROV, R. D., TAGIEV B. R. şi BAIKOV V. N., Himiceskoei neftianoe maşinostroenie, nr. 5, 1988, p. 17.
5. VARÎGHIN, V. N., VARÎGHIN, N. N. şi PROZOROV, E. N., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 5, 1988, p. 1.

Intrat în redacţie: 13.V.1989

DAN GEANĂ
RADU TĂNĂSESCU

Calculul proprietăților termodinamice pentru fluide cu o ecuație cubică generală de stare

C.Z.: 536.7

În lucrare se prezintă expresiile de calcul al proprietăților termodinamice (entalpie, entropie etc.) pentru fluide, care se obțin pe baza unei ecuații cubice generale de stare (D. Geană, 1986). Ca exemplu de aplicare, se prezintă valorile calculate ale funcțiilor termodinamice pentru CH_4, atît pentru domeniul de echilibru lichid—vapori, cît și pentru domeniul de fluid omogen (gaz sau lichid).

The paper reports the calculation expressions of the thermodynamic properties (enthalpy, entropy a.s.o.) for fluids. These expressions are based on a general cubic equation of state (D. Geană, 1986). As an application example the calculated values of the thermodynamic functions for CH_4 are given for both the liquid-vapour equilibrium range and for the homogeneous fluid range (gas or liquid).

В работе даются выражения для расчёта термодинамических свойств (энтальпии, энтропии и т.п.) жидкостей, получаемые на основе общего кубического уравнения состояния (Д. Джана, 1986). Как пример применения приводятся рассчитанные значения термодинамических функций для CH_4, как в области равновесия жидкость-пары, так и для области гомогенного текучего тела (газа или жидкости).

După cum este cunoscut, în cadrul termodinamicii clasice se obțin o serie de relații care permit calculul unor proprietăți ale fluidelor, ca energie internă, entalpie, entropie, capacitate calorică etc., foarte utile în aplicații tehnologice. Astfel de relații termodinamice pot fi utilizate efectiv numai prin cuplare cu o ecuație de stare pentru fluide.

Urmînd modelul clasic van der Waals [1] a fost propus un număr foarte mare de ecuații, de stare pentru fluide, perioada ultimelor două decade cunoscînd o dezvoltare fără precedent, desigur legată de utilizarea calculatoarelor moderne.

A fost recent propusă o ecuație cubică de stare, de tip van der Waals [2], fiind posibilă, pe baza acesteia, o generalizare a numeroaselor forme de același tip din literatură [3].

În această lucrare, se prezintă expresiile de calcul al proprietăților termodinamice pentru fluide, care se obțin pe baza ecuației cubice generale de stare [2]. Ca exemplu de aplicare, se prezintă valorile calculate cu ecuația cubică de stare pentru CH_4, atît pentru domeniul de echilibru lichid—vapori, cît și pentru domeniile de fluid omogen (gaz sau lichid). Se efectuează o comparație cu valorile calculate ale proprietăților termodinamice pe baza unei ecuații de stare complexe (conținînd 20 de parametri) propuse de Sievers și Schultz [4], pentru CH_4. Comparația demonstrează o bună capacitate de predicție a proprietăților termodinamice prin ecuația cubică generală de stare.

Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. RADU TĂNĂSESCU, ICECHIM — București. Centrul de Cercetări pentru Calitate, Standarde, Analize Economice și Marketing.

Funcții termodinamice de deviație de la starea de gaz ideal

Există mai multe moduri în care se definesc și se deduc expresiile pentru funcții de deviație de la starea de gaz ideal. În general, se definește deviația:

$$\Delta Y' = Y(T,P) - Y^*(T,P^*) \quad (1)$$

unde $Y(T, P)$ este o proprietate molară (valoarea unei funcții termodinamice) a unui fluid omogen în stare reală, cu temperatura T și presiunea P. Prin $Y^*(T, P^*)$ se notează valoarea aceleiași proprietăți în starea de referință, de gaz ideal (la aceeași T, dar la P^*).

Pentru fluidul „real" se utilizează o ecuație de stare:

$$P = f(T,V) \quad (2)$$

iar pentru starea de referință, de gaz ideal, este aplicabilă ecuația de stare:

$$P^* = RT/V^* \quad (3)$$

Cele două ecuații de stare (2, 3) fac posibilă exprimarea deviațiilor $\Delta Y'$ și cu perechile de variabile (T, V), (T, V^*) sau (T, ρ), (T, ρ^*).

Pentru exprimarea deviației $\Delta Y'$ cu o ecuație de stare explicită în presiune, se poate utiliza ca funcție de bază, energia liberă [5], respectiv, expresia diferențială:

$$dF = -PdV;\ T = \text{constantă} \quad (4)$$

În forma integrată, rezultă deviația de energie liberă:

$$\Delta F' = F - F^* = -\int_{V^*}^{V} PdV \quad (5)$$

sau, deoarece limitele se referă la ecuații de stare diferite:

$$\Delta F' = F - F^* = -\int_{\infty}^{V} PdV - \int_{V^*}^{\infty} PdV \quad (6)$$

prima integrală referindu-se la ecuația de stare reală, iar cea de-a doua, la gazul ideal. Pentru evitarea problemelor de convergență cu limita ∞, este util să se adune și să se scadă $\int_{\infty}^{V} (RT/V)dV$, ceea ce conduce la expresia:

$$\Delta F' = F - F^* = -\int_{\infty}^{V} \left(P - \frac{RT}{V}\right)dV - RT \ln \frac{V}{V^*} \quad (7)$$

sau:

$$\Delta F' = F - F^* = -RT\int_{\infty}^{V} (Z-1)\frac{dV}{V} - RT \ln \frac{V}{V^*} \quad (8)$$

cu factorul de compresibilitate:

$$Z = PV/(RT) \quad (9)$$

Deviația de entropie se obține din relația de legătură:

$$S - S^* = -\frac{\partial}{\partial T}(F - F^*)_V \quad (10)$$

în forma:

$$\Delta S' = S - S^* = \int_{\infty}^{V} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right]dV + R \ln \frac{V}{V^*} \quad (11)$$

sau:

$$\Delta S' = S - S^* = R\int_{\infty}^{V} \left[Z - 1 + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V\right]\frac{dV}{V} + R \ln \frac{V}{V^*} \quad (12)$$

Pentru energia internă, rezultă din:

$$U - U^* = F - F^* + T(S - S^*) \quad (13)$$

expresia deviației:

$$\Delta U' = U - U^* = \int_{\infty}^{V} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV \quad (14)$$

sau:

$$\Delta U' = U - U^* = RT^2\int_{\infty}^{V} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} \quad (15)$$

Pentru entalpie, din expresia:

$$H - H^* = U - U^* + PV - RT = U - U^* + RT(Z-1) \quad (16)$$

rezultă:

$$\Delta H' = H - H^* = RT^2\int_{\infty}^{V} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV + PV - RT \quad (17)$$

sau:

$$\Delta H' = H - H^* = RT^2\int_{\infty}^{V} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{V} + RT(Z-1) \quad (18)$$

Pentru entalpia liberă, din expresia:

$$G - G^* = F - F^* + PV - RT = F - F^* + RT(Z-1) \quad (19)$$

se obțin ecuațiile:

$$\Delta G' = G - G^* = -\int_{\infty}^{V} \left(P - \frac{RT}{V}\right)\frac{dV}{V} - RT \ln \frac{V}{V^*} + PV - RT \quad (20)$$

sau:

$$\Delta G' = G - G^* = -RT\int_{\infty}^{V} (Z-1)dV - RT \ln \frac{V}{V^*} + RT(Z-1) \quad (21)$$

Pentru fugacitate, din expresia:

$$G - G^* = RT \ln f - RT \ln f^* = RT \ln f - RT \ln P^* \quad (22)$$

sau:

$$G - G^* = RT \ln \frac{f}{P} - RT \ln \frac{P^*}{P} = RT \ln \varphi - RT \ln \frac{P^*}{P} \quad (23)$$

se obține:

$$\ln \varphi = \frac{G - G^*}{RT} + \ln \frac{P^*}{P} = \frac{G - G^*}{RT} + \ln \frac{V}{V^*} - \ln \frac{PV}{RT} \quad (24)$$

și, înlocuind expresia deviației de entalpie liberă:

$$\ln \varphi = -\frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V} \left(P - \frac{RT}{V}\right)dV + \frac{PV}{RT} - 1 - \ln \frac{PV}{RT} \quad (25)$$

sau:

$$\ln \varphi = -\int_{\infty}^{V} (Z-1)\frac{dV}{V} + (Z-1) - \ln Z \qquad (26)$$

Toate deviaţiile pot fi calculate cu o ecuaţie de stare reală şi fixînd P^* (sau V^*). Este de remarcat că $H—H^*$, $U—U^*$ şi $\ln\varphi$ nu depind de alegerea valorii P^* (sau V^*).

Sînt posibile diferite alegeri ale valorii de referinţă, cel mai mult utilizate fiind condiţiile:

a) $P^* = P$, ceea ce conduce la $V/V^* = Z$, deviaţiile corespunzătoare fiind denumite reziduale (exprimate prin variabilele T, P):

$$\Delta Y^R = Y(T,P) - Y^*(T,P) \qquad (27)$$

b) $V^* = V$, ceea ce conduce la deviaţii denumite, de asemenea, reziduale (exprimate prin variabilele T, V sau T, ρ):

$$\Delta Y^r = Y(T,V) - Y^*(T,V) \qquad (28)$$

Între deviaţiile ΔY^R şi ΔY^r există relaţiile de legătură:

$$\Delta U^R = \Delta U^r; \quad \Delta H^R = \Delta H^r; \quad \Delta S^R = \Delta S^r + R\ln Z$$
$$\Delta F^R = \Delta F^r - RT\ln Z; \quad \Delta G^R = \Delta G^r - RT\ln Z \qquad (29)$$
$$\Delta G^R = RT\ln\varphi; \quad \Delta G^r = RT\ln\varphi + RT\ln Z$$

Funcţii de deviaţie din ecuaţia cubică generală de stare

Ecuaţia cubică generală de stare, prezentată în lucrările anterioare [2, 3], este:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2 + c} \qquad (30)$$

cu $a(T)$, o funcţie de temperatură, de forma:

$$a = a_c\beta(T_r); \qquad \beta(T_r) = T_r^{-m} \qquad (31)$$

În forma redusă, ecuaţia (30) devine:

$$P_r = \frac{T_r}{u+B} - \frac{A\beta(T_r)}{(u+D)^2 + C} \qquad (32)$$

unde:

$$u = Z_c(V_r - 1)$$
$$B = (1+m)/(\alpha_c+m); \qquad A = (1-B)^3 \qquad (33)$$
$$C = (1-B)^2(B-1/4); \qquad D = (1-B)/2$$

cu m—parametrul de contracţie al izotermelor şi:

$$\alpha_c = (\partial P_r/\partial T_r)\ V_r = 1; \qquad T_r = 1 \qquad (34)$$

între constantele ecuaţiei există relaţiile de legătură:

$$a = \frac{R^2T_c^2}{P_c}A\beta(T_r); \qquad b = \frac{RT_c}{P_c}(Z_c - B)$$
$$c = \frac{R^2T_c^2}{P_c^2}C; \qquad d = \frac{RT_c}{P_c}(Z_c - D) \qquad (35)$$

Pe baza expresiei coeficientului de fugacitate s-a obţinut pentru un fluid pur sau un amestec de compoziţie constantă [2]:

$$\ln\varphi = \ln\frac{V}{V-b} + Z - 1 - \ln Z - \frac{a}{RT}E \qquad (36)$$

sau:

$$\ln\varphi = \ln\frac{T_r}{(u+B)P_r} + (u+Z_c)\frac{P_r}{T_r} - 1 - \frac{A}{T_r^{m+1}}E_r \qquad (37)$$

cu:

$$E = \begin{cases} \dfrac{1}{2\sqrt{-c}}\ln\dfrac{V-d+\sqrt{-c}}{V-d-\sqrt{-c}}, & \text{pentru } c<0 \\ \dfrac{1}{\sqrt{c}}\operatorname{arctg}\dfrac{\sqrt{c}}{V-d}, & \text{pentru } c>0 \\ \dfrac{1}{V-d}, & \text{pentru } c=0 \end{cases} \qquad (38)$$

şi:

$$E_r = \begin{cases} \dfrac{1}{2\sqrt{-C}}\ln\dfrac{u+D+\sqrt{-C}}{u+D-\sqrt{-C}}, & \text{pentru } C<0 \\ \dfrac{1}{\sqrt{C}}\operatorname{arctg}\dfrac{\sqrt{C}}{u+D}, & \text{pentru } C>0 \\ \dfrac{1}{u+D}, & \text{pentru } C=0 \end{cases} \qquad (39)$$

Pentru funcţiile de deviaţie se obţin expresiile:

$$\Delta U' = U - U^* = -\left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right)E \qquad (40)$$

$$\Delta H' = H - H^* = -\left(a - T\frac{\partial a}{\partial T}\right)E + RT(Z-1) \qquad (41)$$

$$\Delta S' = S - S^* = -R\ln\frac{V}{V-b} + R\ln\frac{V}{V^*} + \frac{\partial a}{\partial T}E \qquad (42)$$

$$\Delta F' = F - F^* = RT\ln\frac{V}{V-b} - RT\ln\frac{V}{V^*} - aE \qquad (43)$$

$$\Delta G' = G - G^* = RT\ln\frac{V}{V-b} + RT(Z-1) - RT\ln\frac{V}{V^*} - aE \qquad (44)$$

sau, în forma redusă:

$$\frac{U-U^*}{RT_c} = -\frac{A(1+m)}{T_r^m}E_r \qquad (45)$$

$$\frac{H-H^*}{RT_c} = T_r(Z-1) - \frac{A(1+m)}{T_r^m}E_r \qquad (46)$$

$$\frac{S-S^*}{R} = -\ln\frac{u+Z_c}{u+B} + \ln\frac{u+Z_c}{u^*+Z_c} - \frac{mA}{T_r^{m+1}}E_r \qquad (47)$$

$$\frac{F-F^*}{RT_c} = T_r\ln\frac{u+Z_c}{u+B} - T_r\ln\frac{u+Z_c}{u^*+Z_c} - \frac{A}{T_r^m}E_r \qquad (48)$$

$$\frac{G-G^*}{RT_c} = T_r\ln\frac{u+Z_c}{u+B} - T_r\ln\frac{u+Z_c}{u^*+Z_c} + T_r(Z-1) - \frac{A}{T_r^m}E_r \qquad (49)$$

Pentru funcţiile reziduale exprimate prin variabilele T, V, deoarece $V = V^* \Leftrightarrow u = u^*$, se obţin ecuaţiile:

$$\frac{\Delta U^r}{RT_c} = -\frac{A(1+m)}{T_r^m} E_r \tag{50}$$

$$\frac{\Delta H^r}{RT_c} = T_r(Z-1) - \frac{A(1+m)}{T_r^m} E_r \tag{51}$$

$$\frac{\Delta S^r}{R} = -\ln\frac{u+Z_c}{u+B} - \frac{mA}{T_r^{m+1}} E_r \tag{52}$$

$$\frac{\Delta F^r}{RT_c} = T_r \ln\frac{u+Z_c}{u+B} - \frac{A}{T_r^m} E_r \tag{53}$$

$$\frac{\Delta G^r}{RT_c} = T_r \ln\frac{u+Z_c}{u+B} + T_r(Z-1) - \frac{A}{T_r^m} E_r \tag{54}$$

Pentru funcţiile reziduale exprimate prin variabilele T, P, pe baza relaţiilor de legătură (29), rezultă:

$$\frac{\Delta U^R}{RT_c} = -\frac{A(1+m)}{T_r^m} E_r \tag{55}$$

$$\frac{\Delta H^R}{RT_c} = T_r(Z-1) - \frac{A(1+m)}{T_r^m} E_r \tag{56}$$

$$\frac{\Delta S^R}{R} = -\ln\frac{u+Z_c}{u+B} + \ln Z - \frac{mA}{T_r^{m+1}} E_r \tag{57}$$

$$\frac{\Delta F^R}{RT_c} = T_r \ln\frac{u+Z_c}{u+B} - T_r \ln Z - \frac{A}{T_r^m} E_r \tag{58}$$

$$\frac{\Delta G^R}{RT_c} = T_r \ln\frac{u+Z_c}{u+B} + T_r(Z-1) - T_r \ln Z - \frac{A}{T_r^m} E_r \tag{59}$$

Alte funcţii reziduale se obţin prin relaţii de legătură termodinamice:

$$\frac{\Delta C_V^R}{R} = \frac{\partial(\Delta U^R/(RT_c))}{\partial T_r} = \frac{Am(1+m)}{T_r^{m+1}} E_r \tag{60}$$

$$\frac{\Delta C_P^R}{R} = \frac{\Delta C_V^R}{R} - \frac{T}{R}\frac{(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T} - 1 \tag{61}$$

sau

$$\frac{\Delta C_P^R}{R} = \frac{\Delta C_V^R}{R} - Z_c T_r \frac{(\partial P_r/\partial T_r)^2}{(\partial P_r/\partial V_r)} - 1 \tag{62}$$

Funcţiile reziduale exprimate prin variabilele (T, P) pot fi utilizate pentru calculul valorilor funcţiilor termodinamice, prin relaţiile:

$$U(T,P) - U^*(T_0,P_0) = H^*(T) - H^*(T_0) - R(T-T_0) + \Delta U^R \tag{63}$$

$$H(T,P) - H^*(T_0,P_0) = H^*(T) - H^*(T_0) + \Delta H^R \tag{64}$$

$$S(T,P) - S^*(T_0,P_0) = S^*(T,P_0) - S^*(T_0,P_0) - R\ln(P/P_0) + \Delta S^R \tag{65}$$

$$F(T,P) - F^*(T_0,P_0) = F^*(T,P_0) - F^*(T_0,P_0) + RT\ln(P/P_0) + \Delta F^R \tag{66}$$

$$G(T,P) - G^*(T_0,P_0) = G^*(T,P_0) - G^*(T_0,P_0) + RT\ln(P/P_0) + \Delta G^R \tag{67}$$

$$C_V(T,P) = C_V^*(T) + \Delta C_V^R \tag{68}$$

$$C_P(T,P) = C_P^*(T) + \Delta C_P^R \tag{69}$$

Variaţiile corespunzătoare temperaturii, pentru stări de gaz ideal, se obţin pe baza unei funcţii $C_p^* = f(T)$, prin integralele:

$$H^*(T) - H^*(T_0) = \int_{T_0}^{T} C_P^*(T)\,dT \tag{70}$$

$$S^*(T,P_0) - S^*(T_0,P_0) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_P^*(T)}{T}\,dT \tag{71}$$

şi apoi, prin relaţiile de legătură:

$$U^*(T) - U^*(T_0) = H^*(T) - H^*(T_0) - R(T-T_0) \tag{72}$$

$$F^*(T,P_0) - F^*(T_0,P_0) = U^*(T) - U^*(T_0) - TS^*(T,P_0) + T_0S^*(T_0,P_0) = U(T) - U^*(T_0) - T[S^*(T,P_0) - S^*(T_0,P_0)] - S^*(T_0,P_0)[T-T_0] \tag{73}$$

$$G^*(T,P_0) - G^*(T_0,P_0) = H^*(T) - H^*(T_0) - TS^*(T,P_0) + T_0S^*(T_0,P_0) = H^*(T) - H^*(T_0) - T[S^*(T,P_0) - S^*(T_0,P_0)] - S^*(T_0,P_0)[T-T_0] \tag{74}$$

Prin convenţie, valorile $H^*(T_0)$ şi, respectiv, $S^*(T_0, P_0)$ se pot considera nule. Valorile (T_0, P_0) utilizate în calcule trebuie specificate, fiind alese uzual condiţiile (0K, 1 atm), (298,15 K, 1 atm) sau (298,15 K, 1 bar). Valorile funcţiilor termodinamice $H(T, P)$, $S(T, P)$ etc, calculate faţă de o stare de referinţă convenţională, din date experimentale sau cu ecuaţii de stare, sînt prezentate în diagrame sau tabele termodinamice [5, 6].

Exemplu de aplicare

În vederea aplicării expresiilor de calcul al proprietăţilor termodinamice pentru fluide, cu ecuaţia generală de stare, s-a realizat un program de calcul în limbaj FORTRAN, denumit TERMES.

Ca exemplu de aplicare a expresiilor de calcul al proprietăţilor termodinamice bazate pe ecuaţia cubică generală de stare (55—69), s-a ales metanul. Pentru CH_4 există date experimentale suficiente, pe un domeniu larg de temperatură şi presiune, aceste date fiind reprezentate cu erori foarte mici prin ecuaţia de stare propusă de Sievers şi Schultz [4]. În consecinţă, se poate face o comparaţie, între valorile proprietăţilor termodinamice calculate cu cele două ecuaţii de stare, considerîndu-se că valorile date de Sievers şi Schultz [4] simulează pe cele experimentale în limitele erorii minime.

Tabelul 1

PARAMETRII CRITICI ŞI AI ECUAŢIEI DE STARE PENTRU C H_4

Parametrul	Valoarea
Tc, K	190,555
Pc, bar	45,978
Vc, dm³/kg	6,165701
Zc	0,287255
m	0,17
α_c	5,95

În tabelul 1, sînt prezentate valorile parametrilor ecuației cubice de stare, utilizate în calcule.

Pentru calculul proprietăților de gaz ideal (ecuațiile 70—74) s-a utilizat expresia capacității calorice [4]:

$$C_V^* = R \sum_{i=1}^{8} e_i (T/T_B)^{j_i}; \qquad C_P^* = C_V^* + R \qquad (75)$$

aplicabilă pe domeniul $T \in [60—650\ K)$. În tabelul 2 sînt redate, după [4], valorile parametrilor e_i și j_i. În tabelul 3 sînt date valorile funcțiilor termodinamice (entalpii și entropii specifice ale fazelor), în domeniul de echilibru lichid—vapori (cuprins între punctul triplu și cel critic), obținute cu ecuația cubică de

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR FUNCȚIEI CAPACITATE CALORICĂ LA VOLUM CONSTANT, A METANULUI (GAZ IDEAL) [4]

$R = 0.5182510\ kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$; $T_B = 1000\ K$

i	e_i	j_i
1	$-0{,}7002279 \cdot 10^{-3}$	−3
2	$0{,}3740558 \cdot 10^{-1}$	−2
3	−0,7825957	−1
4	11,13094	0
5	−43,55974	1
6	110,7293	2
7	−95,42033	3
8	29,17310	5

Tabelul 3

PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI (SATURAȚIE) PENTRU METAN

$H^*(298{,}15K) = 0$ kJ/kg: S^* (298,15K, 1,01325 bar) = 0 kJ/kg/K; CP^* (gaz ideal) — ecuația (75)[4]

T, K	PS, bar	VL, dm³/kg	VV, dm³/kg	HL, kJ/kg	HV, kJ/kg	$\Delta^V H$, kJ/kg	SL, kJ/kg/K	SV, kJ/kg/K
93,15	0,1625	2,2483	2942,7	−971,11	−433,18	537,92	−7,2725	−1,4977
98,15	0,2869	2,2758	1748,7	−951,00	−423,38	527,61	−7,0624	−1,6868
103,15	0,4772	2,2966	1097,7	−933,48	−413,88	519,59	−6,8892	−1,8519
108,15	0,7546	2,3179	721,87	−916,30	−404,68	511,61	−6,7274	−1,9967
113,15	1,1428	2,3423	493,41	−898,59	−395,88	502,71	−6,5682	−2,1253
118,15	1,6680	2,3711	348,40	−880,76	−387,53	493,22	−6,4151	−2,2405
123,15	2,3582	2,4027	252,82	−862,64	−379,72	482,92	−6,2663	−2,3449
128,15	3,2432	2,4379	187,72	−844,26	−372,51	471,74	−6,1217	−2,4405
133,15	4,3545	2,4776	142,23	−825,56	−365,93	459,62	−5,9806	−2,5287
138,15	5,7252	2,5226	109,36	−806,44	−360,22	446,22	−5,8422	−2,6123
143,15	7,3899	2,5743	85,190	−786,79	−355,41	431,38	−5,7056	−2,6921
148,15	9,3854	2,6342	67,050	−766,50	−351,64	414,82	−5,5698	−2,7696
153,15	11,750	2,7047	53,183	−745,03	−349,07	396,32	−5,4339	−2,8461
158,15	14,525	2,7891	42,403	−723,27	−347,93	375,34	−5,2967	−2,9233
163,15	17,756	2,8924	33,888	−699,84	−348,49	351,34	−5,1566	−3,0030
168,15	21,490	3,0226	27,056	−674,68	−351,19	323,49	−5,0114	−3,0875
173,15	25,781	3,1934	21,484	−647,13	−356,66	290,47	−4,8578	−3,1802
178,15	30,688	3,4313	16,811	−616,08	−366,30	249,77	−4,6903	−3,2882
183,15	36,277	3,8011	12,814	−579,00	−382,25	196,75	−4,4963	−3,4221
185,15	38,721	4,0237	11,326	−561,16	−391,69	169,47	−4,4046	−3,4893

Tabelul 4

PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI (SATURAȚIE) PENTRU METAN

$H^*(298{,}15K) = 0$ kJ/kg; S^*(298, 15K,1,01325 bar) = 0 kJ/kg/K; CP^* (gaz ideal) ecuația (75) [4]

T, K	UL, kJ/kg	UV, kJ/kg	FL, kJ/kg	FV, kJ/kg	$GL = GV$, kJ/kg
93,15	−816,63	−326,52	−139,19	−187,00	−293,67
98,15	−796,55	−319,08	−103,37	−153,51	−257,82
103,15	−779,07	−311,79	−68,455	−120,76	−222,86
108,15	−761,96	−304,68	−34,396	−88,730	−188,73
113,15	−744,35	−297,79	−1,1548	−57,312	−155,40
118,15	−726,64	−291,17	31,301	−26,454	−122,81
123,15	−708,70	−284,86	62,997	3,9049	−90,949
128,15	−690,53	−278,92	93,958	33,826	−59,765
133,15	−672,12	−273,39	124,19	63,304	−29,235
138,15	−653,37	−268,36	153,73	92,527	0,6651
143,15	−634,18	−263,89	182,57	121,47	29,959
148,15	−614,46	−260,10	210,70	150,21	58,669
153,15	−594,06	−257,09	238,14	178,79	86,812
158,15	−572,81	−255,05	264,86	207,28	114,40
163,15	−550,46	−254,19	290,83	235,75	141,45
168,15	−526,66	−254,86	315,99	264,31	167,98
173,15	−500,86	−257,57	340,27	293,08	193,99
178,15	−472,11	−263,41	363,47	322,38	219,50
183,15	−438,29	−274,26	385,21	352,49	244,49
185,15	−422,24	−281,06	393,27	364,98	254,35

stare. Ca valori de referinţă, s-au adoptat: H^*(298,15 K) = 0 kj/kg, respectiv, S^*(298,15 K, 1,01325 bar) = 0 kJ/kg/K, iar pentru C_P^* s-a utilizat ecuaţia (75).

În tabelul 4 sînt date valorile funcţiilor termodinamice U, F, G, în kJ/kg, pentru fazele: lichidă şi respectiv, de vapori, la echilibru, calculate, de asemenea, cu ecuaţia cubică de stare. Valorile funcţiilor termodinamice obţinute cu ecuaţia cubică generală de stare (tabelele 4,5), prezintă erori mici faţă de cele obţinute de Sievers şi Schultz [4] cu ecuaţia lor, care conţine 20 parametri. Se poate considera că ecuaţia cubică avînd numai 2 parametri (m şi α_c), obţinuţi pe baza volumului molar al lichidului şi a temperaturii de fierbere la presiune atmosferică, reprezintă satisfăcător comportarea acestui fluid. Desigur, este necesară testarea unui număr mare de substanţe pentru a se putea evalua capacitatea de predicţie a ecuaţiei cubice de stare.

În tabelul 5 se prezintă, pentru comparaţie, valorile funcţiilor termodinamice, pentru CH_4, în domeniul de echilibru lichid—vapori, calculate cu expresia capacităţii calorice de tip gaz ideal, după [5].

$$C_P^* = A + BT + CT^2 + DT^3 \qquad (76)$$

cu $A = 4{,}598$, $B = 1{,}245 \cdot 10^{-2}$, $C = 2{,}86 \cdot 10^{-6}$,

$D = -2{,}703 \cdot 10^{-9}$ şi C_P^* în cal/mol/K.

Se constată că valorile funcţiilor entalpie, şi entropie, pentru fazele lichidă şi de vapori, sînt

Tabelul 5

PROPRIETĂŢI TERMODINAMICE DE ECHILIBRU LICHID–VAPORI (SATURAŢIE) PENTRU METAN.

H^* (298,15K) = 0 kJ/kg; S^* (298,15K, 1,01325 bar) = 0 kJ/kg/K; C_P^* (gaz ideal) —ecuaţia (76)[5].

T, K	PS, bar	VL, dm³/kg	VV, dm³/kg	HL, kJ/kg	HV, kJ/kg	$\Delta^V H$, kJ/kg	SL, kJ/kg/K	SV, kJ/kg/K
93,15	0,1625	2,2483	2942,7	−919,73	−381,80	537,92	−6,9162	−1,1414
98,15	0,2869	2,2758	1748,7	−902,41	−374,79	527,61	−6,7351	−1,1359
103,15	0,4772	2,2296	1097,7	−887,60	−368,00	519,59	−6,5885	−1,5512
108,15	0,7546	2,3179	721,87	−873,05	−361,43	511,61	−6,4515	−1,7208
113,15	1,1428	2,3432	493,41	−857,88	−355,17	502,71	−6,3151	−1,8723
118,15	1,6680	2,3711	348,40	−842,51	−349,29	493,22	−6,1832	−2,0086
123,15	2,3582	2,4027	252,82	−826,77	−343,85	482,92	−6,0540	−2,1326
128,15	3,2432	2,4379	187,72	−810,68	−338,94	471,74	−5,9275	−2,2463
133,15	4,3545	2,4776	142,23	−794,20	−334,57	459,62	−5,8033	−2,3514
138,15	5,7252	2,5226	109,36	−777,21	−330,99	446,22	−5,6805	−2,4505
143,15	7,3899	2,5743	85,190	−759,60	−328,22	431,38	−5,5582	−2,5447
148,15	9,3854	2,6342	67,050	−741,27	−326,40	414,86	−5,4359	−2,6356
153,15	11,750	2,7047	53,183	−722,03	−325,71	396,32	−5,3123	−2,7245
158,15	14,525	2,7891	42,403	−701,69	−326,35	375,34	−5,1865	−2,8131
163,15	17,756	2,8924	33,888	−679,96	−328,61	351,34	−5,0568	−2,9033
168,15	21,490	3,0226	27,056	−656,42	−332,93	323,49	−4,9214	−2,9975
173,15	25,781	3,1934	21,484	−630,41	−339,94	290,47	−4,7767	−3,0992
178,15	30,688	3,4313	16,811	−600,82	−351,04	249,77	−4,6175	−3,2154
183,15	36,277	3,8011	12,814	−565,11	−368,36	196,75	−4,4310	−3,3568
185,15	38,721	4,0237	11,326	−547,80	−378,32	169,47	−4,3422	−3,4268

Tabelul 6

PROPRIETĂŢI TERMODINAMICE ÎN DOMENIUL DE FLUID OMOGEN PENTRU METAN.

T = 143,15 K; H^*(298,15 K) = 0 kJ/kg; S^*(298,15 K; 1,01325 bar) = 0 kJ/kg/K; C_P (gaz ideal) ecuaţia (75) [4]

P, bar	V, dm³/kg	H, kJ/kg	S, kJ/kg/K	U, kJ/kg	F, kJ/kg	G, kJ/kg
0,25	2951,6	−329,32	−0,8269	−248,64	−130,26	−210,93
0,50	1468,8	−330,14	−1,1895	−249,11	−78,838	−159,86
0,75	974,57	−330,96	−1,4029	−249,59	−48,755	−130,12
1	727,41	−331,79	−1,5554	−250,06	−27,410	−109,33
2	356,57	−335,17	−1,9284	−252,01	24,036	−59,117
3	232,84	−338,65	−2,1529	−254,03	54,159	−30,457
5	133,61	−345,96	−2,4485	−258,30	92,207	4,5439
7	90,808	−353,85	−2,6572	−262,95	117,43	26,529
10	2,5717	−786,55	−5,7086	−634,61	182,57	30,632
20	2,5624	−785,58	−5,7197	−636,19	182,58	33,203
30	2,5538	−784,53	−5,7303	−637,68	182,61	35,764
50	2,5378	−782,29	−5,7503	−640,47	182,67	40,860
70	2,5234	−779,88	−5,7688	−643,04	182,76	45,925
100	2,5043	−775,99	−5,7943	−646,54	182,92	53,472
200	2,4546	−761,42	−5,8658	−656,03	183,66	78,269
300	2,4185	−745,27	−5,9232	−663,36	184,55	102,64
500	2,3678	−710,38	−6,0139	−674,34	186,54	150,50

Tabelul 7

PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE ÎN DOMENIUL DE FLUID OMOGEN PENTRU METAN

T = 193,15 K. H^*(298,15 K) = 0 kJ/kg; S^*(298,15 K, 1,01325 bar) = 0 kJ/kg/K; CP^* (gaz ideal) — ecuația (75)[4].

P, bar	V, dm³/kg	H, kJ/kg	S, kJ/kg/K	U, kJ/kg	F, kJ/kg	G, kJ/kg
0,25	3922,1	−225,13	−0,2028	−170,49	−131,32	−185,96
0,50	1991,5	−225,69	−0,5637	−170,82	−61,937	−116,81
0,75	1324,6	−226,25	−0,7755	−171,15	−21,349	−76,451
1	991,18	−226,81	−0,9263	−171,48	7,4479	−47,883
2	490,99	−229,06	−1,2925	−172,81	76,835	20,585
3	324,25	−231,34	−1,5097	−174,17	117,42	60,254
5	190,82	−235,97	−1,7888	−176,93	168,58	109,54
7	133,61	−240,70	−1,9781	−179,78	202,29	141,37
10	90,556	−248,02	−2,1863	−184,22	238,07	174,27
20	40,301	−274,69	−2,6343	−200,84	307,97	234,11
30	23,137	−306,72	−2,9587	−221,66	349,81	264,75
50	5,8720	−466,92	−3,9354	−341,79	418,33	293,20
70	3,8162	−547,27	−4,3959	−419,49	429,59	301,81
100	3,3970	−567,95	−4,5585	−447,43	433,05	312,53
200	2,9620	−581,75	−4,7923	−486,51	439,12	343,98
300	2,7904	−577,12	−4,9169	−506,37	443,32	343,89
500	2,6191	−553,48	−5,0737	−530,01	449,97	426,50

Tabelul 8

PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE ÎN DOMENIUL DE FLUID OMOGEN PENTRU METAN

T = 543,15 K. H^*(298,15 K) = 0 kJ/kg; S^*(298,15 K, 1,01325 bar) = 0 kJ/kg/K; Cp^*(gaz ideal) — ecuația (75) [4].

P, bar	V, dm³/kg	H,kJ/kg	S, kJ/kg/K	U, kJ/kg	F, kJ/kg	G, kJ/kg
0,25	11250	640,99	2,2693	514,05	−718,52	−591,58
0,50	5624,6	640,86	1,9099	513,95	−523,41	−396,50
0,75	3749,3	640,73	1,6996	513,85	−409,27	−282,40
1	2811,7	640,60	1,5503	513,76	−328,29	−201,45
2	1405,2	640,08	1,1903	513,37	−133,18	−6,4675
3	936,40	639,57	0,9795	512,98	− 19,055	107,54
5	561,35	638,55	0,7133	512,20	124,73	251,08
7	400,62	637,54	0,5375	511,42	219,43	345,54
10	280,09	636,03	0,3506	510,26	319,81	445,58
20	139,51	631,11	−0,0154	506,41	514,82	639,52
30	92,695	626,36	−0,2323	502,60	628,79	752,55
50	55,318	617,39	−0,5098	495,12	772,07	894,33
70	39,368	609,09	−0,6963	487,34	866,03	987,29
100	27,489	597,86	−0,8977	477,30	964,94	1085,5
200	13,923	569,97	−1,3013	445,82	1152,6	1276,8
300	9,6136	553,76	−1,5424	419,67	1257,4	1391,5
500	6,3676	543,84	−1,8442	379,76	1381,4	1545,5

sensibil diferite de cele obținute (tabelul 3) cu funcția C_P^* din ecuația (75). Desigur, valorile entalpiei de vaporizare (ΔVH), sînt identice. Erorile valorilor funcțiilor calculate cu ecuația (76) sînt mult mai mari în raport cu cele obținute de Sievers și Schultz [4]. Acest fapt atrage atenția asupra necesității de a utiliza funcții C_P^* de gaz ideal, bine verificate, pentru ca rezultatele calculelor să nu fie afectate de erori importante.

În tabelele 6—8 se prezintă valorile funcțiilor termodinamice calculate cu ecuația de stare cubică, în domeniul de fluid omogen, la trei temperaturi (143, 15; 193,15 și, respectiv, 543,15 K). Domeniul de presiune este cuprins între 0,25 și 500 bar, utilizat în cele mai multe aplicații. Calculele s-au efectuat cu expresia pentru C_P^*, din ecuația (75). Se menționează că rezultatele obținute prezintă erori mici față de ecuația Sievers-Schultz [4], mai ales dacă se are în vedere simplitatea modelului.

Rezultatele obținute în domeniul de fluid omogen cu expresia (76), pentru C_P^* (care nu mai sînt prezentate în lucrare), arată faptul că, la temperaturi ridicate ($T > Tc$), cele două expresii pentru C_P^* sînt practic identice.

În concluzie, ecuația cubică generală de stare permite calculul valorilor funcțiilor termodinamice pentru fluide pe întreg spațiul P—V—T. Pe baza exemplului studiat (metanul) se poate considera că rezultatele sînt satisfăcătoare, fiind însă necesare teste pentru alte fluide și pentru amestecuri, pe baza cărora să se evidențieze calitatea noului model de ecuație de stare.

Bibliografie

1. VAN DER WAALS, J. D., „Doctoral Dissertation", Leiden, Olanda, 1873.
2. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **37**, 1986, p. 303; **37**, 1986, p. 951-
3. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **39**, 1987, p. 975.
4. SIEVERS, U. și SCHULTZ, G., Intern. Chem. Eng., **26**, nr. 4, 1986, p. 590.
5. REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. și SHERWOOD, T. K., „The Properties of gases and Liquids", 3rd edn., Mc Graw-Hill, New-York, 1977.
6. PERRY, R. H. și GREEN, D. (ed), „Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6 th edn., Mc Graw-Hill, New-York, 1985.

Intrat în redacție: 10.V.1989

CORNELIA MAJDIK
ALEXANDRU KÖVENDI
SIMION MATEI
DORIN BREAZU

O-arilcetoxime

II. Prepararea unor 2-(aril)-nitrobenzofurani din O-(nitrofenil)-acetofenonoxime

C.Z.: 547.722.5

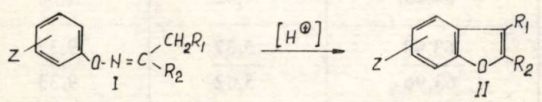
În cataliza acidă O-(nitrofenil)-acetofenonoximele (I) suferă o transpoziție — ciclizare la 2-fenil-5-nitrobenzofurani (II). Spectrele IR au confirmat structura propusă pentru produsele obținute. Spectrele electronice au prezentat o bandă lată de absorbție de tipul π — π, corespunzătoare conjugării nucleului 2-fenil cu ciclul benzofuranic. Testele biologice au indicat o activitate fungicidă pronunțată a derivaților furanici obținuți.*

During the acid catalysis the O-(nitrophenyl)-acetophenoxymes (I) undergo a transposition-cyclization to 2-phenyl-5-nitrobenzofurans (II). The IR spectra have confirmed the structure proposed for the obtained products. The electronic spectra showed a π — π type wide absorption band, corresponding to the conjugation of the 2-phenyl with the benzofuran cycle. The biological tests have shown a high antifungal activity of the obtained furan derivatives.*

В условиях кислотного катализа О-(нитрофенил)-ацетофенооксимы (I) претерпевают перегруппировку-циклизацию в 2-фенил-5-нитробензофураны (II). ИК спектры подтвердили предложенную структуру полученных продуктов. В электронных спектрах имеется широкая полоса абсорбции типа π—π, соответствующая сопряжению ядра 2-фенил с бензофурановым циклом. Биологические тесты показывают явно выраженную фунгицидную активность полученных фурановых производных.*

Într-o lucrare anterioară [1] s-a prezentat sinteza unor noi O-(nitrofenil)-acetofenonoxime (I), prin arilarea cetoximelor cu orto- și para-nitroclorbenzeni.

În literatură este cunoscută transpoziția urmată de ciclizare a O-arilcetoximelor la benzofurani (II) [2—5], în condițiile sintezei Fischer a indolilor. Reacția are loc în cataliză acidă, fie în etanol absolut saturat cu acid clorhidric gazos la reflux [2], fie în acid acetic în prezența trifluorurii de bor eterate la 100°C [2]:



I

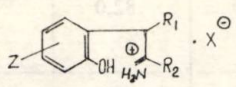
$[H^{\oplus}]$

II

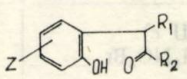
Z = 2-sau 4 — NO_2, CN, 2, 4 — NO_2

R_1 = H, alchil
R_2 = alchil, fenil

Moradian și Dupont [5], pe baza mecanismului transpoziției hidrazonelor la indoli [6], au propus un mecanism analog, acceptat și de alți autori [7]. Acest mecanism a fost confirmat de izolarea intermediarilor de transpoziție de tipul sării de amoniu (III), ca și clorhidrați [5], bromhidrați [8], sau al formei cetonice (IV) [8], obținută din (III) prin hidroliză blîndă:



III
X = Cl, Br



IV

În lucrare s-a urmărit transformarea O-(nitrofenil)-acetofenonoximelor, obținute anterior [1], în benzofuranii corespunzători, în vederea testării lor biologice.

Partea experimentală

Spectrele IR au fost înregistrate în cloroform, la un spectrofotometru 75-IR Carl Zeiss Jena.

Spectrele electronice au fost înregistrate la un spectrofotometru UV-VIS Carl Zeiss Jena, în soluții metanolice 10^{-3} mol.

O-(nitrofenil)-acetofenonoximele (I *a—h, j*) au fost preparate anterior [1].

O-(4'-nitrofenil)-2-nitroacetofenonoxima (1 k)

Se prepară astfel: se solvă 18 g 2-nitroacetofenonoximă și 15,8 g 4-nitroclorbenzen în 40 ml THF și 40 ml DMSO. Sub agitare eficace, se adaugă 6,5 g KOH, astfel ca temperatura să nu depășească 35—40°C (răcire exterioară). Se încălzește amestecul

Ing. CORNELIA MAJDIK, ing. ALEXANDRU KÖVENDI, ing. SIMION MATEI și ing. DORIN BREAZU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.

la 60°C, se menţine 6 h. Se răceşte la temperatura camerei şi se toarnă în apă. Precipitatul se filtrează, se spală cu apă şi se usucă. Oxima (1 *k*) se recristalizează dintr-un amestec etanol—toluen. Rezultă 18,1 g (randament 60%) de (I *k*), cu p.t. = 111—112°C. Analiza elementară pentru $C_{14}H_{11}N_3O_5$:

calculat: C 55,81%; H 3,68%; N 13,94%;
găsit: C 55,75%; H 3,72%; N 13,01%.

O-(4'-nitrofenil)-2, 4, 5-trimetilacetofenonoxima (1 i).

Se prepară aşa cum s-a arătat, din 17,7 g 2,4,5-trimetilacetofenonoxima [9] şi 15,8 g 4-nitroclorbenzen. Oxima se separă sub formă de ulei, şi se extrage din stratul apos cu benzen. Extractul benzenic se spală cu apă, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea solventului în vid, rămîne un reziduu uleios de (I *i*) brut, care se utilizează ca atare, la obţinerea derivatului benzofuranic (II *i*).

Prepararea 2-arilnitrobenzofuranilor (II a-g, i, k):

Metoda A. Într-un balon de 1 000 ml, se refluxează 0,1 moli O-ariloxima (I *a-g, i, k*) într-o soluţie de 200 cm^3 alcool etilic absolut saturat cu acid clorhidric gazos (20% g/g). În cazurile cînd oxima, în aceste condiţii, nu intră în soluţie, se mai adaugă treptat 50—100 ml toluen (benzen). Refluxarea durează 2—6 h, pînă ce o probă indică, prin tehnica cromatografiei în strat subţire, dispariţia completă a oximei. În timpul reacţiei, se depune clorura de amoniu formată. După terminarea reacţiei, se adaugă 300 ml apă, se distilă alcoolul şi toluenul (benzenul), cînd precipită benzofuranii. Precipitatul format se filtrează, se spală pe filtru cu multă apă şi se usucă. Benzofuranii (II) bruţi se purifică prin recristalizare dintr-un solvent adecvat. Rezultatele experimentale şi caracteristicile produselor sînt redate în tabelul 1.

Metoda B. 2-*(4'-nitrofenil)-5-nitrobenzofuranul (II h).* Se suspendă 15 g de O-(4'-nitrofenil)-4-nitroacetofenonoximă (I *h*) în 150 ml nitrobenzen, la care se adaugă 25 ml soluţie acetică de acid bromhidric 20%. Amestecul de reacţie se încălzeşte la 50°C, timp de 2 h, după care se lasă în repaus pînă a doua zi, cînd se depune bromhidratul de imino-ω-(3'-nitro-6'-hidroxifenil)-4-nitroacetofenonoxima

Tabelul 1

OBŢINEREA BENZOFURANILOR (II) ŞI PRINCIPALELE CARACTERISTICI

Compus Formula moleculară	Metodă	Timp, h	Rand., %	p.t., °C a) solvent	C	H	N
					calculat/găsit, %		
(II *a*)	*A*	3,0	80,0	263—264 b) T	—	—	—
(II *b*) $C_{14}H_8NO_3Cl$	*A*	5,0	86,0	210—211 AcOH	61,43 61,52	2,94 2,99	5,11 5,08
(II *c*) $C_{14}H_8NO_3Br$	*A*	6,0	82,0	225—226 EtOH	52,83 52,87	2,51 2,55	4,40 4,46
(II *d*) $C_{14}H_8NO_3F$	*A*	4,0	83,0	157—158 EtOH	65,37 65,41	3,13 3,21	5,44 5,57
(II *e*) $C_{16}H_{11}NO_3$	*A*	3,0	70,0	135—136 T	71,89 71,81	4,90 4,96	5,24 5,18
(II *f*) $C_{16}H_{13}NO_3S$	*A*	3,0	73,0	98—99 T	64,19 64,23	4,37 4,42	4,60 4,68
(II *g*) $C_{15}H_{11}NO_3$	*A*	0,5	90,0	110—112 AcOH	63,98 63,96	5,37 5,42	9,32 9,33
(II *h*) $C_{14}H_8N_2O_5$	*B*	—	80,0	280—281 PhOMe	59,15 59,12	2,83 2,89	9,85 9,88
(II *i*) $C_{17}H_{15}NO_3$	*A*	5,0	65,0	141—142 AcOH	72,58 72,61	5,37 5,42	4,90 4,95
(II *j*) $C_{14}H_8N_2O_5$	*B*	—	50,0	146—147 T	59,15 59,11	2,83 2,91	9,85 9,86
(II *k*) $C_{14}H_9NO_3$	*A*	3,0	72,0	119—120 T	70,28 70,31	3,79 3,82	5,80 5,75

a) AcOH — acid acetic; EtOH — etanol; T — toluen; PhOMe — anisol; b) 263—264°C [10].

(III *h*). Se filtrează şi se spală cu benzen p.t. = = 287—290°C (descompunere). Analiza elementară pentru $C_{14}H_{12}N_3O_6Br$:

calculat: C 43,99%; H 3,16%; N 10,99%;
găsit: C 43,85%; H, 3,24%; N 10,82%.

Bromhidratul (III *h*) se refluxează în 200 ml alcool etilic saturat cu acid clorhidric gazos (5%). Se diluează cu 100 ml apă, se concentrează la jumătate din volum, cînd cristalizează 2-(4'-nitrofenil)-5-nitrobenzofuranul (II *h*). Se filtrează şi se spală cu apă. Se recristalizează din anisol. Se obţin 8 g cu p.t. = 280—281°C (tabelul 1).

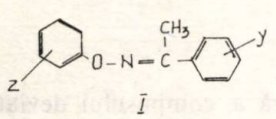
2-(2'-nitrofenil)-5-nitrobenzofuranul (II j). La o soluţie de 15 g O-(4'-nitrofenil)-2-nitroacetofenonoxima (I *j*), în 150 ml cloroform, se adaugă 24 ml acid bromhidric în acid acetic, cînd temperatura inferioară se ridică la 40—50°C, temperatură la care se menţine 2 h. Se lasă în repaus la temperatura camerei pînă a doua zi, cînd precipită bromhidratul imino-ω-(3'-nitro-6'-hidroxifenil)-2-nitroacetofenonei (III *j*). Se filtrează, se spală cu cloroform. Rezultă 8 g produs cu p.t. = 220—222°C. Analiza elementară pentru $C_{14}H_{12}N_3O_5$:

calculat: C 43,99%; H 3,16%; N 10,99%;
găsit: C 43,80%; H 3,20%; N 11,01%.

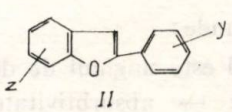
Bromhidratul (III *j*) se suspendă în 50 ml apă, cînd se transformă în ω-(3'-nitro-6'-hidroxifenil-2-nitroacetofenonă (IV *j*) sub formă de ulei, care cristalizează în timp. Se obţin 7 g cetonă (IV *j*), cu p.t. = 179—180°C. La cetonă (IV *j*) se adaugă 50 ml acid acetic, 20 ml anhidrică acetică şi 5 g clorură de zinc anhidră şi amestecul se refluxează 1 h. Se toarnă în apă, cînd precipită benzofuranul (II *j*). Se filtrează, se spală cu apă, soluţie diluată de hidroxid de sodiu şi iar cu apă. Se obţin 5 g produs, care după recristalizare din toluen are p.t. = 146—147°C (tabelul 1).

Rezultate şi discuţii

Reacţia de transformare a O-(nitrofenil)-acetofenonoximelor (I) în 2-(aril)-nitrobenzofuranii (II): s-a efectuat în etanol absolut saturat cu acid clorhidric gazos (metoda A), la reflux, timp de 2—6 h, în funcţie de natura oximei. În cazurile în care oxima nu s-a putut solvi în alcool, s-a adăugat şi un cosolvent (toluen, benzen):



I

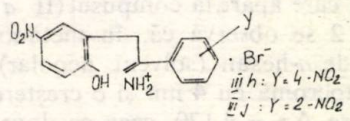


II

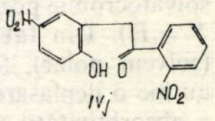
	Y	*Z*		*Y*	*Z*
a	H	4'-NO_2	*a*	H	5-NO_2
b	4-Cl	4'-NO_2	*b*	4'-Cl	5-NO_2
c	4-Br	4'-NO_2	*c*	4'-Br	5-NO_2
d	4-F	4'-NO_2	*d*	4'-F	5-NO_2
e	4-C_2H_5	4'-NO_2	*e*	4'-C_2H_5	5-NO_2
f	4-SC_2H_5	4'-NO_2	*f*	4'-SC_2F_5	5-NO_2
g	4-OCH_3	4'-NO_2	*g*	4'-OCH_3	5-NO_2
h	4-NO_2	4'-NO_2	*h*	4'-NO_2	5-NO_2
i	2,4,5-tri-CH_3	4'-NO_2	*i*	2',4',5'-tri-CH_3	5-NO_2
j	2-NO_2	4'-NO_2	*j*	2'-NO_2	5-NO_2
k	H	2'-NO_2	*k*	H	7-NO_2

Pentru cetoximele (I *h* I *j*), pentru care *Y* este o grupă nitro, reacţia nu s-a putut realiza prin metoda *A*, numai după izolarea intermediarilor de transpoziţie (III, IV) (metoda *B*). Pentru (I *h*), transpoziţia s-a efectuat la 50°C în nitrobenzen la (III *h*) iar pentru (I *j*), în cloroform, la 40—45°C, la (III *j*), în prezenţă de acid bromhidric 20% în acid acetic. Iminoderivatul (III *h*) s-a ciclizat uşor în condiţiile metodei *A* la benzofuran (II *h*).

Pentru (III *j*), care prezintă grupa nitro în poziţia *orto*, din motive sterice, ciclizarea nu a avut loc decît după transformarea lui (III *j*) prin hidroliză în derivatul cetonic (IV *j*), care s-a ciclizat în condiţii dure, în amestec de acid acetic — anhidridă acetică, la reflux, în prezenţa clorurii de zinc:



III h: Y = 4-NO_2
III j: Y = 2-NO_2



IV j

Asupra compuşilor (II) au fost efectuate spectre IR în cloroform şi spectre electronice în soluţii metanolice (tabelul 2).

Tabelul 2

SPECTRELE ELECTRONICE ALE BENZOFURANILOR (II)

Compus	*Y*[a]	Solvent	λ_{max}, nm	ε_{max}, $l.mol^{-1}.cm^{-1}$	$\Delta\lambda_{Y-H}$	$\Delta\varepsilon_{Y-H}$
(II *a*)	H	metanol	285	29 960	—	—
		n-heptan	281	25 790	—	—
(II *b*)	4'-Cl	metanol	306	36 950	21	6 990
(II *c*)	4'-Br	metanol	303	34 820	18	4 860
(II *d*)	4'-F	metanol	303	30 420	18	460
(II *e*)	4'-SC_2H_5	metanol	291	34 080	6	4 920
(II *f*)	4'-SC_2H_5	metanol	312	39 660	27	9 700
(II *g*)	4'-OCH_3	metanol	301	33 650	16	3 690
(II *h*)	4'-NO_2	metanol	349[c]	24 820	64	−5 140
(II *i*)	2'-4',5'-tri-CH_3	metanol	284	33 500	−1	3 540
(II *j*)	2'-NO_2	metanol	261	19 310	−24	−10 650
(II *k*)	H[b]	metanol	283	27 880	−2[d]	−2 080[d]

a) Z = 5-NO_2
b) Z = 7-NO_2
c) mai prezintă un maxim la λ_1 = 256 nm (ε_1 = 19 300).
d) Δλ şi Δε calculate la derivatul (II *j*) cu NO_2 în poziţia 7, faţă de (II *a*) cu NO_2 în poz. 5 (*Y* = H)

În spectrele IR [11] au fost identificate vibraţiile caracteristice acestor compuşi. La toţi derivaţii apar vibraţii între 2 800 şi 3 050 cm^{-1}, atribuite vibraţiilor de valenţă ν_{C-H}. Vibraţiile legăturii —C=C— apar intense în domeniul 1 600 şi 1 500 cm^{-1} pentru derivaţii cu substituenţii *Y* cu efect +*I*, +*E* (C_2H_5, OCH_3, SC_2H_5, tri-CH_3, H) în domeniul 1 470—1 440 cm^{-1}, uneori suprapuse peste vibraţiile ν_{NO_2} asimetrice, la ceilalţi derivaţi (*Y* = = Cl, F, NO_2). Vibraţiile ν_{NO_2} apar intense, cele asimetrice între 1 450 şi 1 470 cm^{-1} şi cele simetrice între 1 320 şi 1 350 cm^{-1}. Vibraţiile ciclului furanic $\nu_{=C-O-C=}$ au fost identificate pentru derivaţii cu efect +*I*, +*E*, în domeniul 1 250—1 270 cm^{-1} intense cele asimetrice şi în jur de 1 050 cele sime-

trice. La derivații cu efect —*I*, —*E* în domeniul 1 300—900 cm^{-1}, vibrațiile au apărut de intensitate foarte slabă, fiind greu identificabile.

Spectrele electronice (tabelul 2), cu excepția compusului (II *h*), prezintă pentru toate produsele o singură bandă lată de absorbție, în jur de 300 nm, atribuită unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$, datorată conjugării nucleului 2-aril cu ciclul benzofuranic, fiind posibile mai multe structuri mezomere. Valoarea maximelor de absorbție este influențată de natura și poziția substituenților *Y* grefați pe nucleul 2-aril. Se observă că are loc o deplasare spre roșu a benzii de absorbție, pentru substituenții aflați în *para*, în ordinea: $NO_2 > SC_2H_5 > Cl > F \simeq Br > OCH_3 > C_2H_5 > H$, odată cu un efect hipercromic.

Acest tip de tranziție este justificat prin efectul de solvatocromie pozitivă care apare la compusul (II *a*; *Y* = H). Din tabelul 2 se observă că, în metanol (solvent polar), față de *n*-hexan (solvent nepolar), au loc o deplasare batocromă cu **4** nm și o creștere a absorbtivității molare $\Delta\varepsilon = 4\,170$, ceea ce dovedește că starea excitată este mai polară decît starea fundamentală, fiind astfel mai puternic stabilizată de către un solvent polar; din această cauză, are loc o micșorare a energiei necesare pentru tranziția electronică.

Corelara Hammett între $\Delta\lambda$ și σ_p [12] a dat două drepte de corelare (fig. 1).

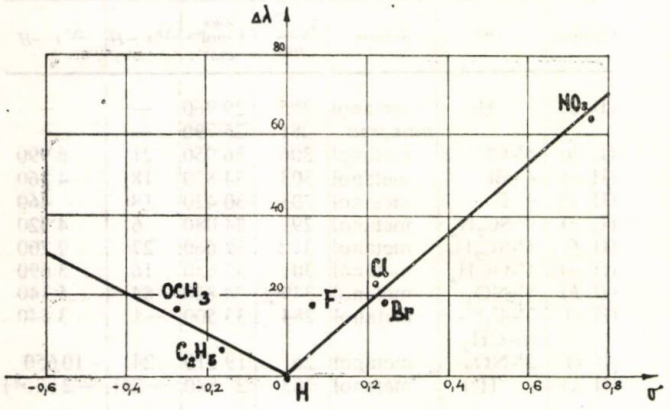


Fig. 1 Corelarea $\Delta\lambda$ cu constantele α_p Hammett

Din figura 1 se observă că o dreaptă de corelare este pentru substituenții cu efecte $+E$, $+I$ (OCH_3, C_2H_5, H), cu ρ negativ (—0,52), ceea ce sugerează că, în starea de tranziție, nucleul 2-fenil este încărcat cu o sarcină pozitivă, deci deplasarea electronilor are loc de la aril la ciclul benzofuranic. A doua dreaptă, pentru substituenții cu efecte $+E$, $-I$, (Cl, F, Br și —E, —I) (NO_2), cu ρ pozitiv (+0,86), indică faptul că deplasarea electronilor în sistemul conjugat are loc în sens invers, de la ciclul benzofuranic spre nucleul 2-aril.

Aceste benzi pot fi tratate ca benzi de transfer de sarcină *(TS)* intramoleculară [13, 14]. Acest transfer implică delocalizarea electronilor π de pe orbitalul ocupat superior al donorului la un orbital π^* vacant inferior al acceptorului. Considerînd 2-fenil-5-nitrobenzofuranul (II *a*) ca un derivat de *trans*-stilben, cu nucleul 2-fenil ca donor, se poate aplica relația simplificată a lui Briglab [15] pentru difenilpoliene:

$$E_{TS} = (I - 0{,}5) + \left(\frac{0{,}7}{I - 5{,}0}\right)$$

unde:

E_{TS} este energia de transfer de sarcină intramolecular, eV;

I — potențialul de ionizare al centrului donor, eV având valoarea de 8,54 eV [16] pentru fenil.

Se găsește o valoare $E_{TS} = 3{,}67$ eV

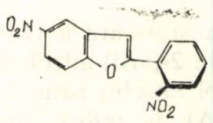
Valoarea experimentală se determină din λ_{max}:

$$E_{TS} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{10^7 \cdot 1{,}23948}{285 \cdot 10^4} = 4{,}35 \text{ eV}$$

Diferența dintre valoarea calculată după Briglab și valoarea experimentală se explică prin prezența atomului de oxigen din ciclul furanic.

La derivatul (II *h*; $Y = 4'\text{-}NO_2$), pe lîngă banda de la 349 nm, atribuită sistemului conjugat extins cu grupa nitro ($\Delta\lambda_{Y-H} = 64$ nm, tabelul 2), mai apare o bandă la 256 nm ($\varepsilon_{max} = 19\,300$), caracteristică unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ din ciclurile benzofuranic și 2-(4-nitrofenil) neconjugate, bandă care nu apare la ceilalți compuși.

Spectrul UV al derivatului (II *j*; $Y = 2'\text{-}NO_2$), cu grupa nitro în poziția *orto* față de ciclul benzofuranic, prezintă o singură bandă de absorbție doar la 261 nm, (tabelul 2). Această deplasare hipsocromă a benzii cu efect hipocromic față de (II *a*) cu 24 nm ($\Delta\varepsilon = 10\,650$) și față de (II *h*) cu 88 nm ($\Delta\varepsilon = 5\,510$) se poate explica prin efectul steric datorat prezenței grupei nitro în *orto*, ceea ce duce la o deviere de la coplanaritate a nucleului 2-(2-nitrofenil) față de ciclul benzofuranic, împiedicînd astfel realizarea conjugării:



Utilizînd ecuația empirică a lui Jaffé [17]:

$$\cos^2\theta = \varepsilon/\varepsilon'$$

unde:

θ este unghiul de deviere;

ε — absorbtivitatea molară a compusului deviat (II *j*);

ε' — absorbtivitatea molară a omologului fără susbstituent și care se consideră a fi planar ($\theta = 0^0$; II *a*);

S-a găsit unghiul de deviere $\theta = 36^0$ față de (II *a*).

Această deviere de la coplanaritate este justificată și de compararea maximului de absorbție al lui (II *j*) cu primul maxim al lui (II *h*) (tabelul 2). Se observă că ambii izomeri prezintă maxime aproximativ la aceleași lungimi de undă, cu aceleași absorbtivități molare.

Avîndu-se în vedere că derivaţii nitrobenzofuranici substituiţi în poziţiile 2 sau 3 prezintă proprietăţi biologice: antihelmintice [18], parasiticide [19], bacteriostatice [20] sau antiinflamatori [21], asupra unor derivaţi benzofuranici obţinuţi, au fost efectuate teste privind activitatea bactericidă şi fungicidă. Testele efectuate „in vitro" prin metoda difuzometrică, faţă de bacterii gram-pozitive *(S. aureus* şi B. *subtilis)*, gram-negative (E. *coli* şi P. *aeruginosa)* şi asupra fungilor (C. *albicans)*, au indicat că scheletul 2-fenil-5-nitrobenzofuranic prezintă o activitate slabă faţă de bacterii gram-pozitive, de loc faţă de cele gram-negative şi o activitate fungicidă pronunţată. Cel mai activ produs a fost (II *j*) care prezintă o grupă nitro în nucleul 2-fenil în poziţia *orto*.

Bibliografie

1. MAJDIK, C., KÖVENDI, A., MATEI S. şi BREAZU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 6, 1989, p. 490.
2. SHERADSKY, T., J. Heterocycl Chem., **1967**, p. 413.
3. SHERADSKY, T., Tetrahedron Lett., **29**, 1966, p. 5 225.
4. ILVESPAA, I. şi MARXER F., Helv. Chim. Acta, **46**, 1963, p. 2 009,
5. MOORADIAN, A. şi DUPONT, E., Tetrahedron Lett., **30**, 1967. p. 2 867.
6. ROBINSON, C. M. şi ROBINSON, R., J. Chem. Soc., **125**, 1924, p. 827.
7. LARKOVA, L. M. şi AKSANOOVA, L. M., Him. Getertsikl. Soedin., **1971**, p. 762.
8. MAJDIK, C., COTORA, E., KÖVENDI, A. şi BREAZU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, 1985, p. 1 760.
9. Anwers şi Adams, Ann., **352**, 1907, p. 313.
10. ALLAN, C. F. H. şi WILSON, C. V., J. Amer. Chem. Ses, **65**, 1943, p. 614.
11. AVRAM, M. şi MATEESCU D. GH., „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică, Bucureşti 1966.
12. SUPĂRĂŢEANU, GH., „Bazele teoretice ale reactivităţii chimice" Ed. Tehnică, Bucureşti **1982**, p. 56.
13. JAFFE, H. H. şi ORCHIM, M., „Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy", ediţia a II-a, John Wiley and Sons, New York, 1964.
14. KAALAF, A. A., ETAIN, S. H., ISSA, R. M. şi EL SAFI, A.K., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 1 251.
15. BRIGLAB, G., CZEKALLA, J. şi HAUSER, A., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **21**, 1959, p. 99.
16. WEST, R. G., „Handbook of Chemistry and Physics" ,The Chemical Rubber Companny, Ohio 1969, p. 86.
17. JAFFE, H. H., Chem. Rev., **53**, 1953, p. 191.
18. CARIER, R. şi ROYER, R., Chimie therapeutique, **1969**, p. 1 466.
19. REYER, R. şi RENE, L., Bull. Sos. Chim. France, **1970**, p. 1 029.
20. MOORADIAN, V. A., Brevet S.U.A., 3657350, 1967.
21. MOORADIAN, V. A., Brevet S.U.A., 3558667, 1967.

Intrat în redacţie: 6.IX.1988

recenzii

C. ONISCU: **Chimia şi tehnologia medicamentelor.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 486 pag.

Industria de medicamente se caracterizează prin dinamică şi diversificare mare, spre deosebire de alte sectoare ale industriei chimice, datorită faptului că arsenalul terapeutic se reînnoieşte continuu. De asemenea, industria de medicamente spre deosebire de alte sectoare, este foarte rentabilă, nefiind afectată de crizele economice.

Ca mod de tratare, se deosebeşte de celelalte lucrări de specialitate apărute la noi în ţară, ca de exemplu: Ecaterina Ciorănescu — Medicamente de sinteză ediţia a 2-a, Ed. Tehnică, Bucureşti 1966, azi epuizată şi V. Zotta — Chimie farmaceutică, Ed. Medicală, Bucureşti 1985, care tratează aspectele teoretice şi practice. Chimia şi tehnologia medicamentelor a conf. dr. ing. C. Oniscu de la Facultatea de Tehnologie Chimică a Institutului Politehnic „Gheorghe Asachi" — Iaşi tratează, atît cît permite spaţiul editorial, chimia şi tehnologia obţinerii medicamentelor chimioterapice şi simptomatice cît şi a vitaminelor şi hormonilor. Faţă de lucrările citate mai sus, autorul a ales un mod propriu de tratare a materialului, urmărind descrierea aspectelor chimice şi tehnologice, cuplate cu unele informaţii cît mai cuprinzătoare despre procesul respectiv.

După o introducere, în care se face un istoric al dezvoltării etapizate a chimiei farmaceutice, dezvoltarea, evoluţia, aspectele economice şi direcţiile de dezvoltare ale industriei de medicamente şi problemele specifice medicamentelor ca denumire, clasificare, stabilitate, relaţii între structura chimică şi activitatea biologică şi polimorfism, lucrarea este divizată în trei părţi, în care sînt tratate tehnologiile de obţinere a medicamentelor. În prima parte, care cuprinde opt capitole, sînt descrise medicamentele chimioterapice ca: sulfamidele, antibioticele, medicamentele antituberculoase, medicamentele antimalarice, medicamentele antiseptice şi dezinfectante şi medicamentele cu acţiune citostatică. Partea a doua, care cuprinde, în continuare, şase capitole, se ocupă de descrierea medicamentelor simptomatice şi anume: medicamente ale sistemului nervos central, medicamente anestezice locale medicamente ale sistemului nervos vegetativ, histamina şi medicamentele antihistaminice, medicamente cardiovasculare, medicamente hipoglicemice şi medicamente diuretice.

Partea a treia conţine două capitole, referitoare la vitamine şi hormoni.

În cadrul fiecărui capitol se indică, la produsul farmaceutic, structura chimică, proprietăţile fizico-chimice şi farmacologice, relaţia structură-acţiune, polimorfism, biodisponibilitate, studiul proceselor chimice de bază, tehnologiile de obţinere prin procedee de sinteză, biosinteză şi extracţie din surse naturale.

La sfîrşit se indică bibliografia selectivă consultată la alcătuirea lucrării.

Lucrarea, prin conţinut şi mod de tratare, este utilă specialiştilor din cercetare, proiectare şi industria medicamentelor, şi, inclusiv, intermediari (chimişti, biochimişti, biologi şi ingineri), putînd fi folosită şi de farmacişti şi medici precum şi ca material de studiu pentru studenţii de la facultăţile de specialitate.

C. A. COCIAŞU

STELIAN NICULESCU
MELANIA ARSENE
ELISABETA GHERGHEAȚĂ
ELISABETA DAVID
EUGENIA BAY
SORIN STRAJA
LAURENȚIU SINGUREANU

Obținerea unor preparate cu activitate catalazică de origine microbiană

V. Stimularea cu H_2O_2 a biosintezei catalazei

C.Z.: 577.15:546.215

Apa oxigenată — substrat pentru enzima intracelulară, catalaza — a fost folosită pentru stimularea producției de enzimă prin biosinteză cu Micrococcus lysodeikticus. *S-a studiat efectul concentrațiilor de H_2O_2 (0,75—15 g/l mediu biosinteză), adăugate unor culturi bacteriene aflate în diferite faze de dezvoltare, asupra producției de biomasă și a activității catalazice. Rezultatele experimentale au arătat că H_2O_2 prezintă efect stimulator numai la concentrații moderate (3—9 g/l mediu), după perioada de lag a culturii. A fost elaborat un model statistic care descrie satisfăcător sistemul corespunzător condițiilor în care s-a realizat stimularea biosintezei catalazei cu H_2O_2.*

The hydrogen dioxide- a substrate for the intracellular enzyme the catalase- has been used for the stimulation of the enzyme production by the Micrococcus lysodeikticus biosynthesis. The effect of the H_2O_2 concentrations (0.75—15 g/L biosynthesis medium), added to bacteria culture at different development stages, on the biomass production and on the catalasic activity has been studied. The experimental results have shown that H_2O_2 has a stimulating effect at moderate concentrations only (3—9 g/L medium) of, after the lag time of the culture. A statistical model has been established describing the system according to the conditions under which the stimulation of the catalase biosynthesis with H_2O_2 has been carried out.

Пероксид водорода-субстрат для внутриклеточного энзима каталазы-был использован для стимулирования продукции энзима биосинтезом при помощи Micrococcus lysodeikticus. Изучалось влияние концентрации H_2O_2 (0,75—15 г/л среды биосинтеза) который прибавляют к некоторым культурам бактерий, находящимся на различных стадиях развития, на производство биомассы и каталазную активность. Экспериментальные результаты показали, что H_2O_2 оказывает стимулирующее влияние лишь при умеренных концентрациях (3—9 г/л среды), после периода лага культуры. Разработана статистическая модель, которая удовлетворительно описывает систему, соответствующую условиям, в которых было осуществлено стимулирование биосинтеза каталазы при помощи H_2O_2.

Catalaza — enzimă intracelulară — este produsă, practic, de toate microorganismele aerobe, ea intervenind în metabolismul celular la nivelul catenei respiratorii, prin descompunerea apei oxigenate în oxigen molecular și apă.

Alegerea bacteriei gram-pozitive, *Micrococcus lysodeikticus*, ca producător de catalază are în vedere, pe de o parte, potențialul înalt producător al tulpinii și, pe de altă parte, faptul că preparatele de catalază, astfel obținute, sînt avizate a fi folosite în industrializarea laptelui [1] la aplicarea procedeului peroxicatalazic [2—4].

Dr. biochim. STELIAN NICULESCU, biochim. MELANIA ARSENE, biochim. ELISABETA GHERGHEAȚĂ, biolog ELISABETA DAVID, biolog EUGENIA BAY, dr. ing. SORIN STRAJA și ing. LAURENȚIU SINGUREANU, ICECHIM —București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

Rolul fiziologic al catalazei de protecție față de efectul nociv al apei oxigenate, rezultate în procesul de respirație, a sugerat posibilitatea utilizării substratului enzimei (H_2O_2) ca stimulator al producției de catalază prin biosinteză cu *M. lysodeikticus*.

Scopul acestei lucrări este stabilirea condițiilor experimentale, în care apa oxigenată, adăugată în mediul de cultură al microorganismului, îndeplinește rolul de stimulator al biosintezei catalazei. S-a testat efectul diferitelor concentrații de apă oxigenată asupra creșterii masei celulare, creștere corelată cu activitatea specifică a preparatelor de catalază. Totodată, s-a urmărit efectul apei oxigenate asupra culturii microbiene, aflată în diferite faze de dezvoltare.

Partea experimentală

Materiale și metode

Experimentările s-au realizat prin cultivarea submersă a tulpinii de *Micrococcus lysodeikticus* I.C. nr. 10347, [5, 6], pe un mediu de cultură ce conține extract de drojdie 2%, melasă 1% zr, bicarbonat de sodiu 0,85%, fosfat dipotasic 0,1% și microelemente, la pH = 8 [7].

S-a folosit preinocul, multiplicat pe geloză, incubat 24 h la 37°C și inocul standardizat, crescut pe un mediu de cultură cu aceeași compoziție ca mediul de biosinteză [8].

Biosinteza s-a realizat în flacoane agitate, la temperatura de 30°C, iar timpul final de biosinteză a fost de 24 h.

Masa celulară rezultată a fost separată prin centrifugare, iar enzima a fost extrasă — după mojararea biomasei — în tampon de fosfat de sodiu 0,1 M, la pH = 7. Supernatantul astfel obținut a fost analizat din punctul de vedere al activității catalazice și al conținutului în proteină.

Determinarea activității catalazice s-a efectuat prin metoda A s r u [9]. Activitatea specifică (A.S.) a fost exprimată în μmoli H_2O_2/min/mg proteină (UI). Activitatea totală (A_T) a fost exprimată în UI x mg s.u.

Pentru determinarea proteinei solubile s-a folosit metoda L o w r y [10].

Substanța celulară uscată a fost determinată spectrofotometric prin măsurarea densității optice la lungimea de undă de 570 nm.

S-au testat concentrații de apă oxigenată cuprinse între 0,75 și 15 g H_2O_2/l mediu biosinteză, care au fost adăugate în mediu la diferiți timpi de biosinteză: 0—20 h.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale au arătat că efectul diferitelor concentrații de apă oxigenată asupra comportamentului culturii de *M. lysodeikticus* și a biosintezei catalazei este semnificativ diferit, în funcție de faza de dezvoltare în care se află populația microbiană.

Adăugarea apei oxigenate în mediul de biosinteză, imediat după inoculare, nu a avut ca rezultat un efect stimulator, ci, dimpotrivă, un efect stresant, care se accentuează pe măsură ce crește cantitatea de H_2O_2 adăugată (fig. 1, *a*). Cel mai afectat parametru, în acest caz, a fost creșterea masei celulare, observîndu-se o diminuare considerabilă față de martor, indiferent de concentrația de H_2O_2 din mediu.

La concentrații mici de H_2O_2, corespunzătoare la 0,75—3 g/l mediu, s-a constatat că răspunsurile celor doi parametri experimentali (s.u., A.S.) sînt diferite. Astfel, deși acumularea de masă celulară este sensibil scăzută, totuși activitatea specifică catalazică se menține la un nivel relativ ridicat, obținîndu-se în aceste cazuri o activitate catalazică totală — raportată la martor — de 69—74%.

Concentrațiile mai mari de 9 g H_2O_2/l mediu au determinat, însă, reducerea accentuată și a activității specifice a preparatelor de catalază,

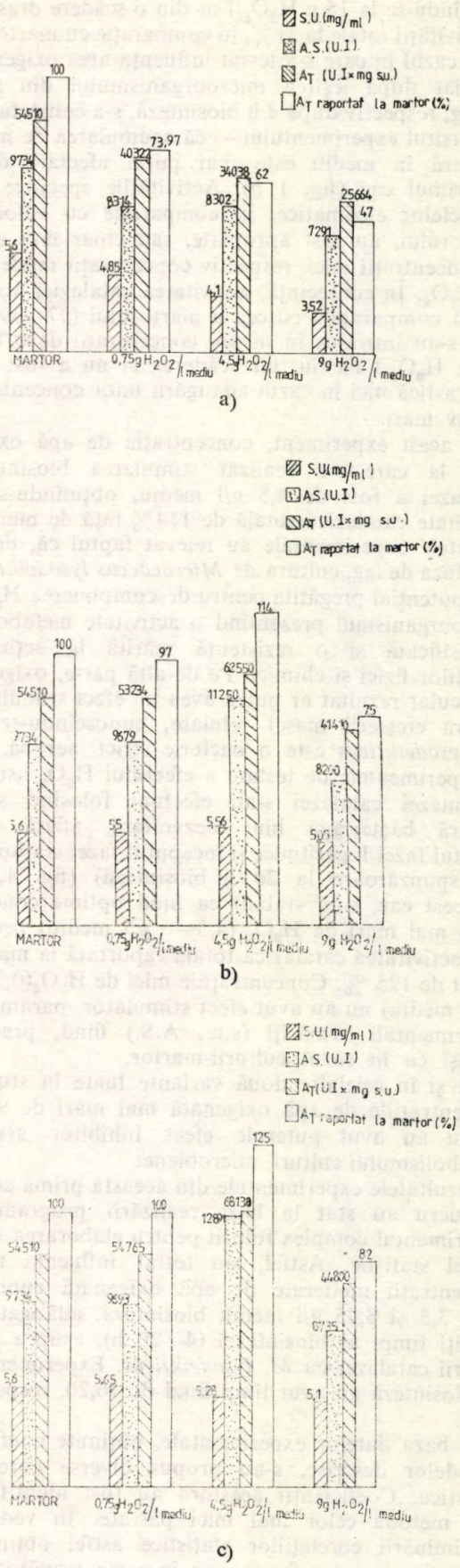


Fig. 1. Evoluția parametrilor experimentali în cazul testării concentrațiilor de H_2O_2 asupra biosintezei catalazei:
a — adăugarea H_2O_2 imediat după inoculare; *b* — adăugarea H_2O_2 după 4h biosinteză; *c* — adăugarea H_2O_2 după 20 h biosinteză.

atingîndu-se la 15 g H_2O_2/l mediu o scădere drastică a activității totale la 31%, în comparație cu martorul.

În cazul în care s-a testat influența apei oxigenate imediat după ieșirea microorganismului din faza de lag, respectiv după 4 h biosinteză, s-a constatat — la sfîrșitul experimentului — că acumularea de masă celulară în mediu este mai puțin afectată decît în primul caz (fig. 1 *b*). Activitățile specifice ale extractelor enzimatice, în comparație cu valoarea martorului, au fost apropiate, sau chiar mai mari la concentrații mici, respectiv concentrații moderate de H_2O_2. În consecință, activitatea catalazică totală a fost comparabilă cu cea a martorului (97—99%), cînd s-au introdus în mediu concentrații de 0,75—3,5 g H_2O_2/l mediu, iar scăderea ei nu a fost atît de drastică nici în cazul adăugării unor concentrații relativ mari.

În acest experiment, concentrația de apă oxigenată la care s-a realizat stimularea biosintezei catalazei a fost de 4,5 g/l mediu, obținîndu-se o activitate catalazică totală de 114% față de martor.

Datele experimentale au relevat faptul că, depășind faza de lag, cultura de *Micrococcus lysodeikticus* este potențial pregătită pentru descompunerea H_2O_2, microorganismul prezentînd o activitate metabolică intensificată și o rezistență mărită la acțiunea agenților fizici și chimici. Pe de altă parte, oxigenul molecular rezultat ar putea avea un efect stimulator asupra creșterii masei celulare, cunoscîndu-se că *M. lysodeikticus* este o bacterie strict aerobă.

Experimentele de testare a efectului H_2O_2 asupra biosintezei catalazei s-au efectuat folosind și o cultură bacteriană bine dezvoltată, aflată spre sfîrșitul fazei logaritmice și începutul fazei staționare (corespunzătoare la 20 h biosinteză) (fig. 1, *c*). În acest caz, s-au stabilit ca fiind optime concentrații mai mari de H_2O_2 (4,5—6 g/l mediu) pentru care activitatea catalazică totală raportată la martor a fost de 125 %. Concentrațiile mici de H_2O_2(0,75—3 g/l mediu) nu au avut efect stimulator, parametrii experimentali urmăriți (s.u., A.S.) fiind, practic, aceiași ca în cazul culturii-martor.

Ca și în celelalte două variante luate în studiu, concentrațiile de apă oxigenată mai mari de 9 g/l mediu au avut puternic efect inhibitor asupra metabolismului culturii microbiene.

Rezultatele experimentale din această primă etapă de lucru au stat la baza realizării programului experimental complex folosit pentru elaborarea unui model statistic. Astfel, s-a testat influența unor concentrații moderate de apă oxigenată cuprinse între 3,3 și 8,25 g/l mediu biosinteză, adăugate la diferiți timpi ai biosintezei (4—20 h), asupra producerii catalazei cu *M. lysodeikticus*. Experimentele de biosinteză au avut timp final de 16,20, respectiv 24 h.

Pe baza datelor experimentale, obținute conform metodelor descrise, s-au propus diverse corelații statistice. Coeficienții acestora au fost identificați prin metoda celor mai mici pătrate. În vederea discriminării corelațiilor statistice astfel obținute, s-au estimat pentru fiecare caz, în parte, următoarele teste statistice: testul F, coeficientul de corelație multiplă și abaterea-standard a estimatului. Pe baza acestora s-a selectat pentru substanța uscată

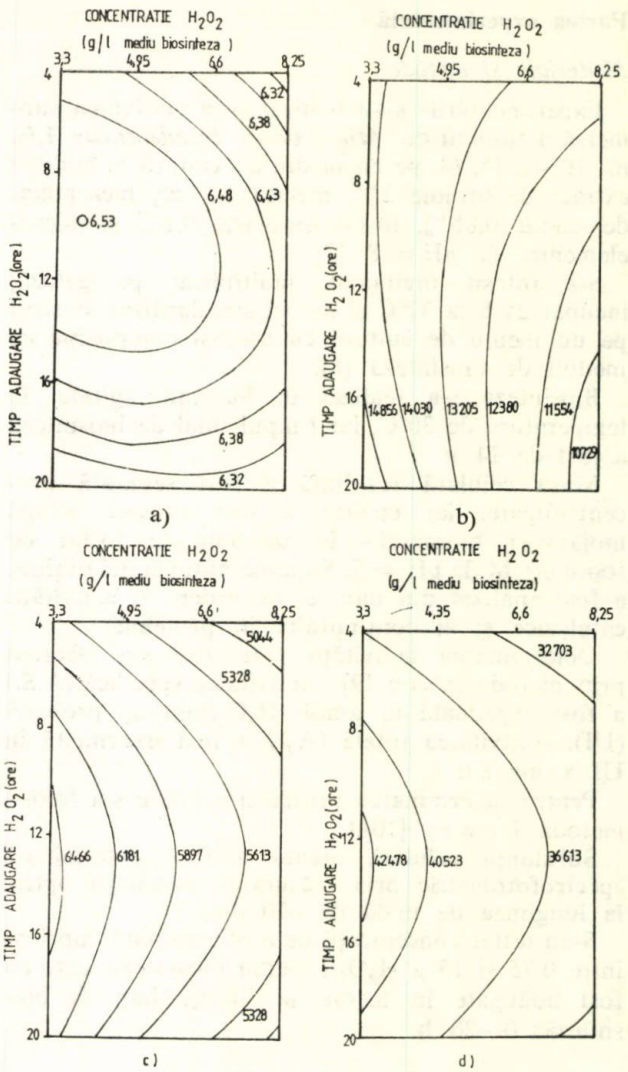


Fig. 2. Predicția modelului statistic propus pentru evoluția parametrilor experimentali (timp final de biosinteză = 24 h): *a* — substanță uscată; *b* — activitate enzimatică; *c* — activitate specifică; *d* — activitate totală.

(s.u.), activitatea enzimatică (A.E.) și respectiv, activitatea specifică (A.S.), un polinom de gradul II în variabile independente x_1, x_2, x_3:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2 + b_6x_3^2 + b_7x_1x_2 + b_8x_1x_3 + b_9x_2x_3$$

unde:

x_1 este timp final de biosinteză, h;

x_2 — timp de adăugare a H_2O_2, h;

x_3 — concentrație H_2O_2 (g/l mediu de biosinteză);

y — variabila dependentă (s.u., A.E. sau A.S.),

iar pentru activitatea catalazică totală s-a reținut un polinom de gradul IV.

Coeficienții numerici ai polinoamelor de gradul II s-au calculat pentru fiecare variabilă.

Polinomul de gradul IV, selectat pentru activitatea catalazică totală, este produsul polinoamelor de gradul II indicate pentru variabilele dependente: substanță uscată, respectiv activitate specifică.

Modelul este bun pentru una dintre variabilele dependente, şi anume substanţă uscată, şi acceptabil pentru celelalte cazuri (A.E., A.S., A_T), înscriindu-se în eroarea experimentală a metodelor de lucru utilizate.

Modelul statistic propus nu poate fi extrapolat pentru valori experimentale diferite de cele luate în studiu în cea de-a doua etapă de lucru.

Concluzii

Experimentările au arătat că apa oxigenată prezintă efect stimulator asupra producţiei de catalază prin biosinteză cu *Micrococcus lysodeikticus*, numai dacă este adăugată în mediul de cultură în concentraţii moderate (3—9 g H_2O_2/l mediu biosinteză) şi după ce microorganismul a ieşit din faza de lag (4—20 h biosinteză).

Pentru condiţiile în care s-a realizat stimularea biosintezei catalazei cu apă oxigenată, a fost elaborat un model statistic ce descrie satisfăcător sistemul.

Bibliografie

1. HOLMES, R. S. şi MASTERS, C. J., Arch. Biochem. Biophys., **148**, 1972, p. 217.
2. PARKE, D. V., „Handbook of Enzyme Biotechnology", Ed. A. Wisseman, Chichester, 1975, p. 122.
3. KEOGH, B. P., Aust. J. Dairy Technol., **19**, 1964, p. 86.
4. CHU, H. D., LEEDER, J. G. şi GILBERT, S. G., J. Food Sci., **40**, 1975, p. 641.
5. GIURCA, R., NICULESCU, S., BAY E. şi ARSENE M., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 8, 1985, p. 719.
6. GIURCA, R., BAY E., VLĂDESCU, A., DORIN, R., ARSENE, M., GHERGHEAŢA, E. şi STIHII, A., Al V-lea Simpozion de microbiologie industrială şi biotehnologie, Iaşi, 1985.
7. GIURCA, R., MIHAIL, R., STRAJA, S., NICULESCU, S., BAY, E., ARSENE, M., GHERGHEAŢA, E. şi STIHII, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 7, 1987, p. 598
8. GIURCA, R., MUSCA, G., STRAJA, S., NICULESCU, S., GHERGHEATA, E., ARSENE, M. şi BAY, E., Rev. Roum. Biol.-Biol. anim. (Bucureşti), **33**, nr. 1, 1988, p. 63.
9. ASRU, S. K., Anal. Biochem., **47**, 1972, p. 389.
10. LOWRY, O. H., ROSEBRAUGH, N. J., FARR, L. A. şi RANDALL, R. J., J. Biol. Chem., **193**, 1951, p. 165.

Intrat în redacţie: 26.IV.1989

recenzii

*** Mathematik für Chemiker — Arbeitsbuch mit Beispielen, Aufgaben und Lösungen. **Matematică pentru chimişti — manual cu exemple, probleme şi rezolvări.** Ediţia a 3-a revăzută, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988, 208 pag.

Cartea este destinată să familiarizeze pe chimişti şi pe cei ce studiază chimia, cu problemele de matematică specifice diferitelor domenii de lucru ale chimiei şi urmăreşte folosirea metodelor matematice în cazul unor probleme practice. Cunoştinţele teoretice prezentate la începutul fiecărui capitol sînt suficiente pentru a putea înţelege modul de aplicare a metodei matematice respective, fără ca această carte să se poată substitui însă manualelor de matematică corespunzătoare. Autorii au selecţionat o gamă foarte variată de exemple sugestive de aplicare în chimie a diverselor cunoştinţe de matematică prezentate. Fiecare capitol este însoţit de un număr de 10—15 asemenea exemple împreună cu aproximativ acelaşi număr de probleme propuse spre rezolvare, ale căror soluţii sînt date în ultima secţiune a cărţii. Noţiunilor fundamentale de calcul diferenţial şi integral pentru funcţii de una sau mai multe variabile reale, le este acordat spaţiul cel mai larg (cap. 1 şi 2). Dintre exemplificările alese se menţionează: calcularea numărului optim de extracţii cu benzen a unei substanţe organice dizolvate în apă, obţinerea dependenţei de timp a concentraţiei într-o reacţie ireversibilă, stabilirea relaţiei dintre coeficientul de dilatare termică şi coeficientul de compresibilitate, demonstrarea ortogonalităţii funcţiilor proprii ale atomului de hidrogen, stabilirea erorii de care este afectată valoarea densităţii unui lichid, măsurată cu picnometrul, sau valoarea energiei de activare determinată din constantele de viteză măsurate pentru două temperaturi diferite.

Un al doilea grup de noţiuni matematice, de algebră liniară şi de teorie a grupurilor se aplică, între altele, la găsirea numărului de reacţii stoichiometric independente, dintr-un număr de reacţii posibile, folosind matricele stoichiometrice, la calcularea coeficienţilor stoichiometrici ai unei reacţii date, la calculele efectuate pentru obţinerea unei soluţii de concentraţie dată, prin metoda amestecurilor, precum şi la studiul cinetic al unei reacţii de ordinul 1, consecutivă, folosind metoda valorilor proprii.

Metodele de rezolvare a diferitelor tipuri de ecuaţii diferenţiale, descrise sumar şi sistematizate, sînt însoţite de cîteva exemple, majoritatea de cinetică chimică, în care se urmăreşte calcularea concentraţiilor în funcţie de timp, pentru diferite tipuri de reacţii chimice.

Noţiunile fundamentale de calcul al probabilităţilor şi de statistică matematică sînt prezentate sub formă de tabel, care cuprinde, atît definiţii şi cîteva explicaţii sumare, cît şi exemplificări. Pentru studiul statistic al dependenţelor funcţionale, autorii descriu analiza de corelaţie şi metoda regresiei liniare şi multiliniare. Ca aplicaţii în chimie, sînt tratate modul de apreciere a disponibilităţii unei instalaţii, calcularea probabilităţii de defectare a unui număr de instalaţii dintr-un total de instalaţii care lucrează în paralel, prelucrarea statistică a datelor analitice etc.

Metodele matematicii numerice şi problemele de optimizare încheie seria de noţiuni matematice prezentate în cartea de faţă.

În R.D.G., cartea este recunoscută, din 1987, ca manual pentru învăţămîntul universitar. Autorii au completat această a treia ediţie, în special, cu exemple de aplicare în chimie a algebrei liniare. Cartea cuprinde 16 figuri şi 22 tabele.

R. MARCHIDAN

NECULAI BÎLBĂ
NICOLAE NAUM
DOINA BÎLBĂ
VASILE ABABI

Mordenit sintetic

II. Caracterizare structural-adsorbtivă

C.Z.: 661.183.124: 66.07

Stabilitatea termică şi chimică a reţelei cristaline, comportarea la schimb ionic, afinitatea pentru moleculele polare şi capacitatea de adsorbţie sînt caracteristici esenţiale în utilizarea mordenitului în procesele catalitice şi în procesele de sorbţie şi separare. Valorile acestor caracteristici reprezintă calitatea probelor de mordenit sintetizat şi performanţele ce pot fi obţinute prin utilizare industrială. În lucrare, sînt prezentate principalele caracteristici structural-adsorbtive specifice mordenitului cu puritate şi cristalinitate maximă sintetizat dintr-un amestec iniţial avînd compoziţia 3,0 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 16\ SiO_2 \cdot 168\ H_2O$ la 170±5° C.

The thermal and chemical stability of the crystal lattice, the behaviour at ion exchange, the affinity for polar molecules and the adsorption capacity are essential characteristics of the mordenite application to catalytic, sorption and separation processes. The values of these characteristics represent the quality of the synthesized mordenite samples and their performances when used on a large scale basis. The paper presents the main structural-adsorbing features of the highly pure and crystalline mordenite synthesized from an initial mixture of 3.0 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 16\ SiO_2 \cdot 168\ H_2O$ at 170± ± 5°C.

Термическая и химическая стабильность кристаллической решётки, поведение при ионном обмене, сродство к полярным молекулам и способность к адсорбции являются основными характеристиками при использовании морденита в каталитических процессах и в процессах сорбции и разделения. Значення этих характеристик представляют качество проб синтезированного морденита и лучшие результаты, которые могут быть получены при промышленном применении. В работе представлены главные структурно-адсорбционные характеристики специфические для морденита высшей чистоты и кристалличности, синтезированного из первоначальной смеси состава 3,0 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 16\ SiO_2 \cdot 168\ H_2O$ при 170 ± 5°Ц.

Mordenitul este un zeolit cu structură intracristalină microporoasă uniformă, a cărui reţea tetraedrică (Si, Al)O_4 este stabilă la temperaturi ridicate şi la acţiunea unor fluide acide şi a cărui suprafaţă are un caracter puternic polar.

Valorile mari ale capacităţii de adsorbţie pentru unii compuşi aflaţi în concentraţii mici şi chiar la temperaturi de pînă la 300°C, afinitatea deosebită pentru moleculele polare, activitatea catalitică ridicată şi selectivitatea reacţiilor promovate sînt caracteristici care au determinat utilizarea la scară industrială a mordenitului în procesele catalitice, drept catalizatori mono-, difuncţionali sau suport pentru catalizatorii metalici şi în procesele de sorbţie şi separare, drept adsorbant selectiv.

Dr. chim. NECULAI BÎLBĂ, dr. chim. NICOLAE NAUM, dr. chim. DOINA BÎLBĂ, şi dr. ing. VASILE ABABI, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Proprietăţile fizico-chimice ale mordenitului sodic pot fi modificate pe calea schimbului ionic reversibil, în special, în ceea ce priveşte proprietăţile acide şi viteza de difuziune intracristalină, deoarece, atît transformările catalitice, cît şi adsorbţia au loc în canalele zeolitice. Prin tratarea mordenitului sodic cu soluţii diluate de acizi minerali sau prin schimb ionic $Na^+ \rightleftarrows NH_4^+$ urmat de calcinare, se obţine mordenitul în forma hidrogen (HM) [1, 2].

Prin tratarea mordenitului sodic cu soluţii concentrate de acizi minerali la fierbere, are loc eliminarea progresivă a aluminiului tetraedric cu obţinerea mordenitului dealuminizat (M-deAl) [3—11].

Schimbul ionilor Na^+ cu alţi cationi metalici mono-, di- sau trivalenţi modifică proprietăţile adsorbtive şi catalitice ale mordenitului [12—14].

Prin sinteză hidrotermală din diverse materii prime care conţin siliciul şi aluminiul în soluţie alcalină, se obţin probe în care mordenitul este prezent ca

o singură fază cristalină sau în amestec şi care diferă şi prin cristalinitate.

Metodele de caracterizare structural-adsorbtivă alături de metoda DRX oferă date precise cu privire la stabilitatea termică şi chimică a reţelei, la comportarea la schimb ionic şi capacitatea de schimb ionic precum şi la comportarea la adsorbţie şi capacitatea de adsorbţie, în special pentru apă şi benzen.

În lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute în cazul mordenitului sodic sintetizat dintr-un amestec iniţial corespunzător compoziţiei: 3,0 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 16\ SiO_2 \cdot 168\ H_2O$, a cărei analiză DRX indică puritatea şi cristalinitatea maximă [15].

1. Partea experimentală

1.1. *Deshidratarea şi stabilitatea termică*

Eliminarea apei zeolitice şi stabilitatea termică a structurii zeolitice se evidenţiază prin analiză derivatografică completată cu analiză DRX şi teste de adsorbţie. Stabilitatea termică a reţelei mordenitului a fost cercetată cu ajutorul unui derivatograf MOM.

Mordenitul sodic pierde apa zeolitică într-o singură etapă, dar într-un interval larg de temperatură, cu un maxim la aproximativ 170°C şi o completă deshidratare la 400°C. În figura 1 este prezentată derivatograma mordenitului sodic (proba 23) în prealabil echilibrat cu o soluţie apoasă saturată de clorură de amoniu.

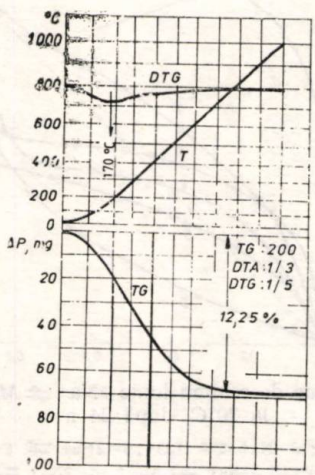


Fig. 1. Derivatograma mordenitului sodic.

Pierderea de masă, de 12,25% între 100 şi 800°C, calculată din derivatogramă, reprezintă apa zeolitică a mordenitului.

Structura cristalină a mordenitului se menţine pînă la aproximativ 900°C, după care are loc distrugerea reţelei. Prin încălzire la circa 600°C şi hidratare, de mai multe ori, se obţine o structură mai deschisă decît în forma iniţială, evidenţiată prin creşterea absorbţiei şi prin creşterea intensităţii picurilor [110], [020] şi [200].

1.2. *Stabilitatea chimică şi dealuminizarea*

Reţeaua mordenitului fiind constituită preponderent din tetraedre de $[SiO_4]$, unite în inele de cîte cinci, este deosebit de rezistentă la acţiunea acizilor minerali. Prin tratament moderat, cu soluţii de acizi minerali 0,5—1,5 N la 25°C, mordenitul sodic trece complet în mordenit acid (HM), după reacţia de schimb ionic: $NaM + H_3O^+ \rightleftarrows H_3O^+M + Na^+$, iar prin activare termică, trece în HM.

Experimental, se constată că, odată cu schimbul ionic: $Na^+ \rightleftarrows H_3O^+$, are loc şi un proces de eliminare a obstrucţiilor din canale, cu transformarea mordenitului cu pori mici (nu adsoarbe benzen), în mordenit cu pori mari (adsoarbe chiar şi neopentan). Cristalinitatea probelor de mordenit a fost determinată cu ajutorul unui difractometru TUR M-62, folosind radiaţia $Cu_{k\alpha}$ cu filtru de nichel.

Din analiza DRX a formei HM, se constată păstrarea structurii cristaline, cu o mică schimbare a parametrilor reţelei şi a intensităţii liniilor de difracţie. Linia cu intensitatea maximă din HM este aceeaşi ca şi în NaM, şi anume, cea corespunzătoare planului [202] la $d = 3{,}49$ Å (tabelul 1).

Tabelul 1

MODIFICĂRI ALE PRINCIPALELOR LINII DIN SPECTRUL DRX CARACTERISTICE MORDENITULUI ÎN FORMA HIDROGEN ŞI MORDENITULUI DEALUMINIZAT

Proba / [hkl]	NaM		HM		M-deAl	
	d_{hkl} Å	$\cdot I/I_o \cdot 100$	d_{hkl}, Å	$\cdot I/I_o \cdot 100$	d_{hkl}, Å	$\cdot I/I_o \cdot 100$
[110]	13,60	30	14,13	15	14,35	50
[020]	10,20	10	10,45	15	10,64	41
[200]	9,03	76	9,30	75	9,43	100
[101]	6,54	52	6,70	47	6,75	62
[310]	5,75	21	5,77	25	5,94	24
[330]	4,51	46	4,57	45	4,59	45
[150]	3,99	73	3,99	81	4,04	64
[241]	3,82	13	3,86	15	3,88	16
[002]	3,76	10	3,80	13	3,81	76
[202]	3,47	100	3,49	100	3,50	76
[350]	3,37	50	3,37	57	3,42	43
[511]	3,22	40	3,24	57	3,25	42

Tratamentul mordenitului cu soluţii concentrate de acizi minerali (6N) la fierbere, conduce la eliminarea progresivă a Al din reţea, cu obţinerea mordenitului dealuminizat (M-deAl). Pentru a se realiza dealuminizarea avansată, este necesar, în paralel, şi un tratament termic repetat al HM, la circa 600—700°C, cînd are loc formarea Al tricoordinat (centri acizi Lewis slabi şi tari), mult mai accesibil la atacul ulterior al acidului. Schema acceptată pentru dealuminizarea mordenitului este reprezentată prin reacţiile din figura 2.

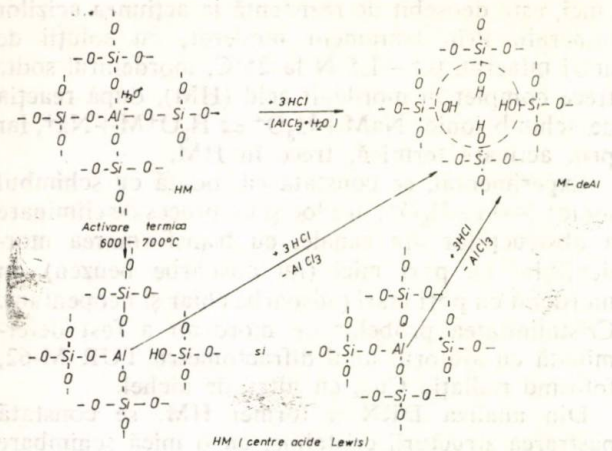


Fig. 2. Reacţii posibile de dealuminizare a mordenitului prin tratament acid şi termic.

Se presupune că fiecare atom de Al tetraedric este înlocuit prin patru atomi de H sub forma a 4 grupe OH, care ocupă poziţiile din colţurile tetraedrului.

Din analiza DRX a mordenitului dealuminizat, se constată că acesta păstrează structura cristalină a mordenitului sodic, cu modificarea intensităţii liniilor de difracţie şi cu deplasarea lor spre unghiuri mai mici (tabelul 1). Astfel, în mordenitul dealuminizat, picul de difracţie [200] (d = 9,43 Å) devine cel mai intens, faţă de [202] din NaM şi HM, paralel cu creşterea puternică a intensităţii picurilor vecine [020] şi [110].

S-a demonstrat că nu toate tetraedrele [AlO_4] din reţeaua mordenitului sînt identice, fiind identificate patru tipuri cristalografice, care diferă prin aciditatea lor. Prin îndepărtarea Al din reţea are loc o micşorare a parametrilor celulei elementare ortorombice, micşorarea fiind neliniară [10].

Dealuminizarea mordenitului conduce la modificarea proprietăţilor de adsorbţie şi a celor catalitice, precum şi la apariţia selectivităţii mai mari pentru moleculele nepolare.

1.3. *Schimbul ionic*

Fiecare tetraedru [AlO_4] din reţeaua mordenitului conţine cîte o sarcină negativă excedentară, care este compensată de cationii prezenţi în mediul de sinteză (cel mai adesea Na^+). Cationii pot fi înlocuiţi, total sau parţial, prin schimb ionic reversibil, cu modificarea proprietăţilor catalitice şi a celor de adsorbţie.

Capacitatea echivalentă de schimb ionic a NaM poate fi de maximum 2,6 mechiv./gram anhidru sau 2,3 mechiv./gram hidratat.

Celula elementară a NaM conţine 8 cationi Na^+, din care, 4 sînt localizaţi în centrul inelelor de 8, iar ceilalţi 4, împreună cu apa zeolitică, nu au poziţii definite cristalografic, ei aflîndu-se la întîmplare în inelele de 12 şi 8 [16].

Dacă NaM este pus în contact cu soluţia unui cation mono-, di- sau trivalent, are loc schimbul ionic conform legii acţiunii maselor pentru reacţii reversibile. Afinitatea reţelei zeolitice pentru cationi se constată după forma izotermei de schimb, în coordonate $X_{Me(z)}/X_{Me(sol)}$ (fracţia echivalentă a cationului metalic în zeolit faţă de cea din soluţie).

Pentru obţinerea datelor necesare trasării izotermelor de schimb ionic, probe conţinînd între 0,1—1,0 g NaM anhidru, au fost contactate cu 25 ml soluţie $Me^{+z}Cl_z$ 0,1 N, respectiv HCl 0,1 N la 20°C, timp de 24 ore, cu agitare intermitentă. În filtratul obţinut, s-au analizat flamfotometric şi complexonometric cationii rămaşi la echilibru.

A fost cercetat schimbul ionilor Na^+ cu Cs^+, H_3O^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} şi Mn^{2+}, izotermele de schimb fiind prezentate în figura 3.

Schimbul ionic mono — monovalent este total; reţeaua mordenitică manifestă cea mai mare afinitate pentru Cs^+ (r = 1,65 Å) iar izotermele sînt de tipul *a*.

Schimbul ionic mono — divalent este parţial, aproximativ 60% pentru Ca^{2+} şi 70% pentru Zn^{2+} (izoterme sigmoidale de tip *b*), aproximativ 50% pentru Mn^{2+} (izotermă de tip *d*) şi aproximativ 50% pentru Mg^{2+} (izotermă de tip *c*). Valorile obţinute pentru gradul de schimb, şi forma izotermelor corespund cu cele indicate în literatură [12—14].

Gradul de schimb diferit şi incomplet este determinat de raza ionului hidratat, de polarizabilitatea cationului şi de locul pe care trebuie să-l ocupe în reţeaua zeolitică.

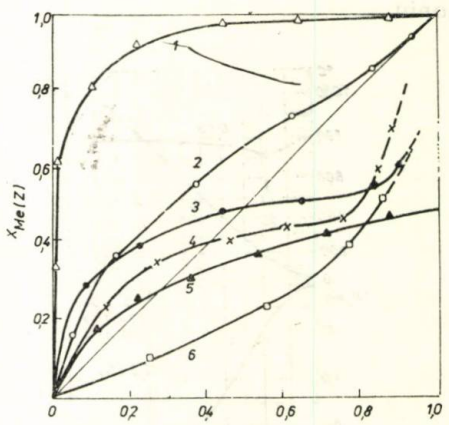


Fig. 3. Izoterme de schimb ionic $zNa^+ \rightleftharpoons Me^{+z}$ pe mordenit la 20°C, după 24 h:

1—$Na^+ \rightleftharpoons Cs^+$; *2*—$Na^+ \rightleftharpoons H_3O^+$; *3*—$2Na^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$; *4*—$2Na^+ \rightleftharpoons Zn^{2+}$; *5*—$2Na^+ \rightleftharpoons Mn^{2+}$; *6*—$2Na^+ \rightleftharpoons Mg^{2+}$.

1.4. *Adsorbţia*

Structura microporoasă a mordenitului, constituită din cele două tipuri de canale cu secţiune eliptică minimă şi maximă, de 6,7×7,0 Å, respectiv, 2,9×5,7 Å, admite molecule a căror secţiune critică este sub circa 8,0 Å, în cazul mordenitului cu pori mari, sau sub circa 4,5 Å, în cazul mordenitului cu pori mici.

În general, proprietăţile adsorbtive ale unui adsorbant depind de natura chimică şi aria suprafeţei, de structura porilor şi distribuţia lor după dimensiuni.

Mordenitul sodic are suprafaţa specifică BET cuprinsă între 400 şi 500 m^2/g, iar volumul calculat al porilor, de 0,186 cm^3/g, respectiv, de 0,28 cm^3/cm^3.

Diferenţierea celor două tipuri adsorbtive de mordenit se face pe baza adsorbţiei benzenului, a cărui moleculă are dimensiunile 3,4×6,2×6,9 Å [3]. Adsorbţia benzenului pe probele sintetizate evidenţiază că acestea corespund mordenitului cu pori mici. Prin calcinarea probelor la 600°C şi prin schimb ionic în soluţie de HCl 0,1 N se obţine forma HM, ale cărei proprietăţi de adsorbţie corespund mordenitului sodic cu pori mari. Proba HM schimbată cu soluţii de NaCl 0,1 N trece în NaM şi reţine forma de mordenit cu pori mari. Mordenitul sodic cu pori mici adsoarbe apă (3,2 Å) dar nu adsoarbe benzen (6,2 Å) şi nici *n*-hexan (~4,9 Å). Pentru determinarea capacităţii de adsorbţie cît şi a suprafeţei specifice, s-a folosit o instalaţie tip BET-gravimetrică [17]. S-a utilizat adsorbţia statică a apei şi a benzenului în condiţii de presiune relativă p/p_0 variabilă, iar cu datele obţinute s-au trasat izotermele de adsorbţie.

Pentru probele de NaM şi HM corespunzătoare formei cu pori mari, izotermele de adsorbţie a apei şi a benzenului, la 20°C, sînt prezentate în figura 4.

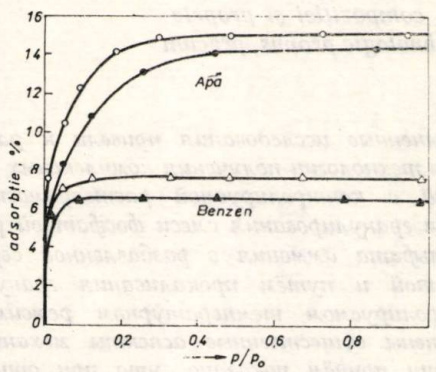


Fig. 4. Izoterme de adsorbţie a apei şi a benzenului pe NaM şi HM cu pori mari, la 20 °C:
apă: ● — NaM; o — HM; benzen: ▲ — NaM; Δ — HM.

Capacitatea de adsorbţie a apei (moleculă polară) şi a benzenului (moleculă nepolară) pe HM este mai mare decît pe NaM.

În forma HM, adsorbţia apei poate fi explicată şi prin tendinţa puternică a ionului H^+ de a forma legături de hidrogen cu dipolii apei.

Adsorbţia benzenului, a cărui moleculă are secţiunea critică apropiată de secţiunea canalelor, are loc mult mai încet, viteza de adsorbţie fiind determinată de difuziune.

2. Concluzii

1. Structura cristalină a mordenitului sodic se menţine pînă la aproximativ 900°C; prin încălzire repetată, la aproximativ 600°C şi hidratare, se obţine o structură mai deschisă, evidenţiată prin creşterea adsorbţiei şi prin creşterea intensităţii liniilor [110], [020] şi [200].

2. Tratamentul moderat (la 25°C) şi repetat, cu soluţii de acizi minerali (0,5—1,5 N), conduce la mordenit în forma hidrogen (HM); în acelaşi timp are loc şi trecerea mordenitului cu pori mici în mordenit cu pori mari, ceea ce se evidenţiază prin adsorbţia benzenului. Spectrul DRX al HM prezintă deplasări ale liniilor de difracţie către unghiuri mai mici, linia cu intensitatea maximă rămînînd, la fel ca în NaM, cea corespunzătoare planului [202], respectiv, d = 3,49 Å.

3. Tratamentul energic, la fierbere, cu soluţii concentrate de acizi minerali (6 N) duce la eliminarea progresivă a aluminiului din reţea (dealuminizare), la creşterea raportului SiO_2/Al_2O_3 şi la creşterea hidrofobicităţii suprafeţei zeolitice. În spectrul DRX al mordenitului dealuminizat, linia cea mai intensă devine cea corespunzătoare planului [200], respectiv, d = 9,43 Å, paralel cu creşterea intensităţii şi a liniilor vecine, [020] şi [110].

4. Cationii Na^+ pot fi înlocuiţi prin schimb ionic total (cu ioni monovalenţi) sau parţial (cu ioni divalenţi) cu modificarea proprietăţilor de adsorbţie şi, în special, a celor catalitice. Afinitatea cea mai mare a reţelei mordenitice se manifestă pentru ionul Cs^+.

5. Structura microporoasă cu două tipuri de canale avînd secţiunea eliptică minimă şi maximă de 6,7×7,0 Å şi 2,9×5,7 Å, oferă un volum liber calculat de 0,186 cm^3/g sau 0,28 cm^3/cm^3 şi o suprafaţă specifică BET de 400—500 m^2/g. Adsorbţia benzenului (6,2 Å) evidenţiază structura de mordenit cu pori mari, iar adsorbţia nulă a *n*-hexanului (aproximativ 4,9 Å), pe cea a mordenitului cu pori mici. Ambele forme prezintă acelaşi spectru DRX şi adsorb apă (3,2 Å) proporţional cu cristalinitatea şi puritatea probei de mordenit.

Bibliografie

1. RAATZ, F., MARCILLY, C. şi FREUND, E., Zeolites, **5**, 1985, p. 329.
2. SANDERS, J. V., Zeolites, **5**, 1985, p. 81.
3. SAND, L. B., „Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind., Londra, 1968, p. 71.
4. FRILETTE, V. J., şi RUBIN, M. K., J. Catalysis, **4**, 1965, p. 310.
5. BELENKAYA, I. M., DUBININ, M. M. şi KRISHTOFORI, I. I., Izv. Akad. Nauk – S.S.S.R., **10**, 1967, p. 2164.
6. CHEN, N. Y., şi SMITH, F. A., Inorg. Chem., **15**, nr. 2, 1976, p. 295.
7. CANNINGS, F. R., J. Phys. Chem., **72**, 1968, p. 4691.
8. KRANICH, W. L., MA, Y. H., SAND, L. B., WEISS, A. H., şi ZWIEBEL, I., Adv. Chem. Ser., **101**, 1971, p. 502.
9. BARAN, B. A., BELENKAYA, I. M. şi DUBININ, M. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., **3**, 1973, p. 510.
10. OLSSON, E. W., şi ROLLMANN, L. D., Inorg. Chem., **16**, 1977, p. 661.
11. ONU, P., GINJU, D., şi ABABI, V., Rev. Chim., (Bucureşti), **34**, nr. 4, 1983, p. 314.
12. KEOUGH, A. H., şi SAND, L. B., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 3536
13. WOLF, F., FUERTIG, H., şi KNOLL, H., Chem. Techn. (Leipzig), **23**, 1971, p. 273.
14. BÎLBĂ, N., BÎLBĂ, D., MIHĂILĂ, GH. şi, NAUM, N., Rev. Roum. Chim., **32**, nr. 6, 1987, p. 563.
15. BÎLBĂ, N., NAUM, N., BÎLBĂ, D., şi ABABI, V., Rev. Chim., (Bucureşti), nr. 6, 1989, p. 504.
16. MEIER, W. H., Z. Kristallogr., **115**, 1961, p. 439.
17. ABABI, V., BÎLBĂ, N., ONU, P., MIHĂILĂ, GH., NAUM, N., şi LUCA, C., Bul. Inst. Polit. Iaşi, XXVI, nr. 3–4, 1980, p. 51.

Intrat în redacţie: 30.VII.1988

LUCICA TUDOR
CONSTANTIN RADOVICI
ELISABETA RĂDNEANȚU
ADRIAN DEȘANU
LILIANA STĂNESCU

Reacții solid—topitură în procesul de obținere a îngrășămintelor cu solubilitate controlată*

C.Z.: 631.8

Cercetările efectuate au dus la elaborarea tehnologiei de obținere a unor îngrășăminte complexe cu solubilitate controlată, prin granularea amestecului de rocă fosfatică și sulfat de amoniu cu acid sulfuric diluat, și prin calcinarea granulelor în regim controlat de temperatură. Au fost clarificate aspectele esențiale ale mecanismului de reacție, demonstrîndu-se că, la temperaturi relativ joase (150—250°C), reacția decurge cu formare de $NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4$, care, la temperaturi mai ridicate (300—400°C), se transformă în polifosfați cu solubilizare lentă. Au fost puse în evidență posibilitățile de reglare a compoziției și proprietăților produselor obținute în cadrul procesului tehnologic propus, precum și eficiența agrochimică a acestor produse.

A method for the obtaining of complex fertilizers with controlled stability, by the granulation of the phosphatic rock and of the ammonium sulphate with diluted sulphuric acid and by the calcination of the granules under controlled temperature conditions is given. The essential aspects of the reaction mechanism have been explained ; at relatively low temperatures (150—250°C), during the reaction, NH_4HSO_4 $NH_4H_2PO_4$ is formed, which at higher temperatures (300—400° C) is converted into slowly solubilizing polyphosphates. The possibilities of controlling the composition and the properties of the products obtained by the proposed process and the agricultural — chemical efficiency of these products have been emphasized.

Выполненные исследования привели к разработке технологии получения комплексных удобрений с контролируемой растворимостью, путём гранулирования смеси фосфатной руды и сульфата аммония с разбавленной серной кислотой и путём прокаливания гранул в контролируемом температурном режиме. Выяснены существенные аспекты механизма реакции причём показано, что при относительно низких температурах (150—250°Ц) реакция протекает с образованием NH_4HSO_4 $NH_4H_2PO_4$, который при более высоких температурах (300—400°Ц) превращается в полифосфаты с медленным растворением. Были выявлены возможности регулирования состава и свойств продуктов, полученных в рамках предложенного технологического процесса, а также агрохимическая эффективность этих продуктов.

Pe plan mondial, îngrășămintele cu fosfor se obțin prin prelucrarea concentratelor fosfatice prin metode termice și prin metode umede.

Procedeele umede sînt mai eficiente economic și mai flexibile, permițînd obținerea de sorturi variate de îngrășăminte.

Procedeele termice se folosesc pentru obținerea de sorturi cu calități superioare, cu o acțiune lentă, nehigroscopice și care nu pot fi fabricate pe cale umedă (termofosfații, polifosfații de calciu etc.). Fabricarea îngrășămintelor la scară industrială prin aceste metode este limitată, întrucît implică un consum ridicat de energie. De aceea, apar ca necesare cercetări pentru perfecționarea sau elaborarea de noi tehnologii cu o eficiență ridicată. Concomitent cu aceasta, există preocupări pentru prelucrarea unor noi zăcăminte de roci fosfatice de calitate inferioară, precum și pentru obținerea unei game variate de îngrășăminte cu diferite solubilități în apă, în citrat de amoniu sau în acid citric 2% a compușilor cu fosfor.

Astfel, printre procedeele termice cu posibilități de realizare în viitor, care corespund acestor deziderate, pot fi luate în considerare și acelea care se bazează pe descompunerea termochimică a minereurilor fosfatice cu sulfat de amoniu.

Lucrare prezentată la cel de-al III-lea Congres național de chimie, București, 1988.

Ing. LUCICA TUDOR, dr. chim. CONSTANTIN RADOVICI și ing. ADRIAN DEȘANU, ICECHIM — București.
Ing. LILIANA STĂNESCU, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.
Chim. ELISABETA RĂDNEANȚU, ICECHIM – Colectiv Cercetare – Turnu-Măgurele.

În acest sens se cunosc o serie de studii care tratează detaliat reacţiile care au loc în condiţiile optime de lucru stabilite. În funcţie de obiectivul urmărit, cercetările se pot axa pe două direcţii principale:

a. *Îmbunătăţirea calităţii fosfaţilor naturali.* Potrivit acestora, amestecul de rocă fosfatică — sulfat de amoniu este calcinat la temperatura de 300—600°C, putînd fi apoi prelucrat pe cale umedă la acid fosforic sau utilizat ca atare drept îngrăşământ, sub formă de metafosfat de calciu în amestec cu sulfat de calciu [2].

Reacţiile care au loc sînt următoarele:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 + 4NH_3$$

$$CaF_2 + (NH_4)_2SO_4 = CaSO_4 + 2NH_3 + 2HF$$

$$CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 = CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

b. *Obţinerea unor fosfaţi solubili cu reciclarea ionului sulfat.* Pentru aceasta se utilizează ca agent de descompunere a rocii fosfatice sulfatul de amoniu cristalizat, dozat în exces. Produsul calcinat este constituit din trimetafosfat de calciu şi amoniu şi sulfat de calciu anhidru [3, 4].

Reacţia chimică de bază este:

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 8\ (NH_4)_2SO_4 = 2\ CaNH_4P_3O_9 +$$

$$+ 8\ CaSO_4 + 2NH_4F + 12NH_3 + 6H_2O$$

Trimetafosfatul de calciu şi amoniu prezintă o solubilitate în apă puţin mai mare decît $COSO_4$, astfel că poate fi separat de acesta prin dizolvare, fără a se forma ortofosfaţi insolubili.

Deoarece solubilitatea sa în apă este, totuşi, relativ mică (1—2%), pentru ca procedeul să poată fi aplicat industrial s-au antamat studii privind tratarea produsului calcinat cu o soluţie de carbonat deamoniu, în scopul precipitării calciului sub formă de carbonat şi al obţinerii unei soluţii de $(NH_4)_3P_3O_9$ şi $(NH_4)_2\ SO_4$ conform reacţiilor:

$$CaNH_4P_3O_9 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_3P_3O_9 + CaCO_3$$

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

Întrucît prima reacţie decurge cu o viteză mult mai mare decît reacţia a doua, este posibilă scindarea acestei faze în două etape, cu separarea relativă a celor două produse, fiind posibilă astfel reciclarea sulfatului de amoniu.

Avîndu-se în vedere cele expuse, pe linia reducerii consumului de acid sulfuric utilizat la atacul rocilor fosfatice, a utilizării rocilor fosfatice de calitate inferioară, care creează dificultăţi în procesul clasic de obţinere a acidului fosforic, precum şi pentru diversificarea îngrăşămintelor complexe cu diferite solubilităţi, s-au întreprins cercetări de laborator care apoi s-au verificat la scară-pilot pentru a se stabili o tehnologie de obţinere a unui nou tip de îngrăşământ cu solubilitate lentă, prin descompunerea termochimică a rocilor fosfatice cu sulfat de amoniu.

În această lucrare se încearcă să se clarifice unele aspecte referitoare la mecanismul de reacţie, care să permită o mai bună înţelegere şi folosire a posibilităţilor şi avantajelor oferite de tehnologia propusă.

Partea experimentală

Noua tehnologie stabilită conform fluxului prezentat în figura 1 cuprinde următoarele procese: granularea, calcinarea şi valorificarea componenţilor utili din gazele degajate.

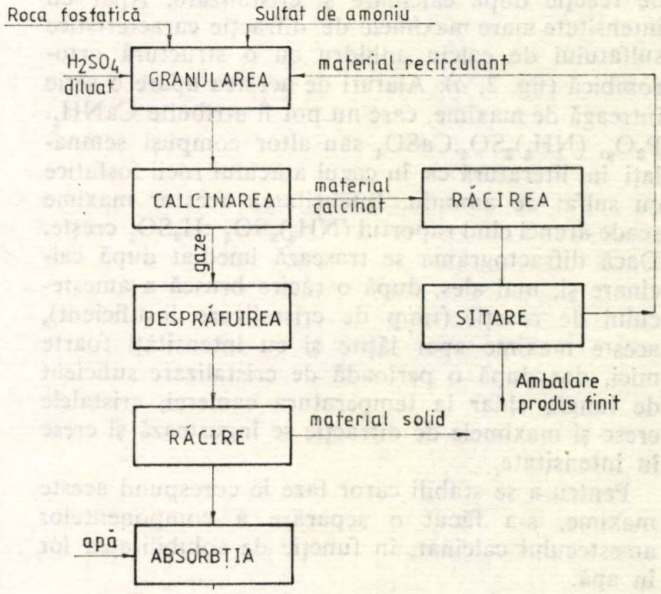


Fig. 1. Fluxul tehnologic privind descompunerea termică a rocii fosfatice cu sulfat de amoniu.

Materiile prime utilizate au fost: fosforită de Tunis, sulfat de amoniu cristalizat de puritate 97—98% şi acid sulfuric diluat.

Granularea amestecului de rocă fosfatică şi sulfat de amoniu cristalizat s-a efectuat cu acid sulfuric diluat, pe un granulator taler.

Calcinarea granulelor s-a realizat într-un cuptor tubular special construit, prevăzut cu posibilităţi de reglare şi control al regimului de temperatură şi al fluxului de materiale.

Calitatea produsului obţinut este asigurată, pe de o parte, în procesul de granulare (granulometria, rezistenţa granulelor, conţinutul de sulfat de amoniu şi acid sulfuric, umiditatea etc.), şi, pe de altă parte, în procesul de calcinare, regimul de calcinare fiind hotărîtor pentru compoziţia finală şi eficienţa produsului.

Din gazele degajate la calcinare se separă prin răcire un material pulverulent format, în principal, din sulfat de amoniu şi fluosilicat de amoniu. Gazele remanente, constituite în special din NH_3, sînt absorbite în apă.

Analiza chimică a materialului calcinat s-a făcut prin metodele volumetrice şi gravimetrice standard. Pentru clarificarea mecanismului de reacţie a fost utilizată difracţia de raze X. S-a folosit un difracto-

metru DRON-UM-1 dirijat prin calculator, cu goniometru orizontal şi înregistrare pe scintilator. S-a lucrat cu anticatod de Cu (λ = 1,54178 Å) şi filtru de Ni, pentru îndepărtarea radiaţiei k_β.

Rezultate şi discuţii

Materialul calcinat se prezintă sub formă de granule poroase, cu următoarea compoziţie chimică: P_2O_5 total = 16—18%; P_2O_5 sol. în apă = 7—12%; P_2O_5 sol. în citric = 16—17,5%; N = 4—6%; CaO = 20—25%; SO_4 = 50—52%.

În figura 2, *b* este dată difractograma amestecului de reacţie după calcinare şi cristalizare. Apar cu intensitate mare maximele de difracţie caracteristice sulfatului de calciu anhidru cu o structură ortorombică (fig. 2, *a*). Alături de acestea apare o serie întreagă de maxime, care nu pot fi atribuite $CaNH_4P_3O_9$, $(NH_4)_2SO_4.CaSO_4$ sau altor compuşi semnalaţi în literatură ca în cazul atacului rocii fosfatice cu sulfat de amoniu. Intensitatea acestor maxime scade atunci cînd raportul $(NH_4)_2SO_4 : H_2SO_4$ creşte. Dacă difractograma se trasează imediat după calcinare şi, mai ales, după o răcire bruscă a amestecului de reacţie (timp de cristalizare insuficient), aceste maxime apar lăţite şi cu intensităţi foarte mici, dar după o perioadă de cristalizare suficient de lungă, chiar la temperatura camerei, cristalele cresc şi maximele de difracţie se îngustează şi cresc în intensitate.

Pentru a se stabili căror faze le corespund aceste maxime, s-a făcut o separare a componentelor amestecului calcinat, în funcţie de solubilitatea lor în apă.

În figura 2,*c* este dată difractograma fracţiunii solubile în apă, după aducere la sec, topire şi cristalizare la temperatura camerei. Se vede că atît poziţiile cît şi intensităţile relative ale maximelor concordă cu cele ce apar în difractograma amestecului calcinat alături de $CaSO_4$. Apar în plus cîteva maxime foarte puţin intense, caracteristice $CaSO_4$. Conform analizei chimice, după scăderea SO_4^{2-} corespunzător Ca^{2+} prezent, raportul $NH_4^+ : SO_4^{2-} : PO_4^{3-}$ este $\sim 2:1:1$.

În figura 2, *d* este dată difractograma amestecului sintetic $(NH_4)_2SO_4$—H_3PO_4 1:1 molar, omogenizat, topit şi cristalizat la temperatura camerei. După cum se vede, poziţiile maximelor de difracţie concordă cu cele ale maximelor rămase neatribuite în difractograma amestecului calcinat şi în cea a fracţiunii solubile în apă. Există, însă, unele diferenţe în ceea ce priveşte rapoartele intensităţilor; acestea se modifică în funcţie de puritatea materialelor utilizate pentru sinteză, de abaterile de la stoichiometrie, de prezenţa sau absenţa $CaSO_4$, precum şi de condiţiile de cristalizare (temperatură, viteză de răcire, program de răcire etc.).

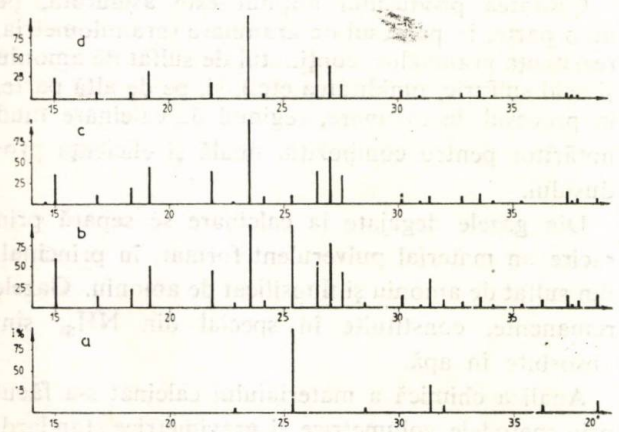


Fig. 2. Difractograme schematizate:
a — $CaSO_4$; *b* — amestec de reacţie calcinat; *c* — fracţiunea solubilă în apă; *d* — compusul sintetizat $NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4$.

Atît din punct de vedere teoretic, cît şi tehnologic este foarte important de ştiut dacă este vorba de un compus unitar cu structură cristalină unitară sau de un amestec de compuşi şi, deci, de structuri cristaline diferite.

În tabelul 1 sînt date distanţele interplanare corespunzătoare maximelor de difracţie din figura 1, *d*:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Tabelul 1

STRUCTURA $NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4$ — DISTANŢELE INTERPLANARE MĂSURATE ŞI CELE CALCULATE.

NC	MĂSURATE		CALCULATE	
	d, Å	*I*, %	*d*, Å	*hkl*
1	5,881	27	5,870	$10\bar{1}$
2	5,272	9	5,263	011
3	4,840	7	4,829	101
4	4,639	37	4,633	$1\bar{1}1$
5	4,073	21	4,069	111
6	3,7823	100	3,7880	200
7	3,6746	2	3,6727	002
8	3,3772	53	3,3766	120
9	3,3010	41	3,3022	$01\bar{2}$
10	3,2422	19	3,2399	112
11	2,9708	9	2,9725	121
12	2,9364	1	2,9349	$20\bar{2}$
13	2,8938	1	2,8908	211
14	2,7368	4	2,7352	$21\bar{2}$
15	2,6726	9	2,6728	220
16	2,6277	3	2,6293	$22\bar{1}$
17	2,5418	3	2,5438	301
18	2,4131	5	2,4143	$20\bar{2}$
19	2,3970	2	2,3947	310
20	2,3799	4	2,3791	031
21	2,2998	8	2,2981	$30\bar{2}$
22	2,2288	6	2,2303	131
23	2,1966	8	2,1984	$31\bar{2}$
24	2,1639	1	2,1632	311
25	2,1104	3	2,1090	$32\bar{1}$
26	2,0959	4	2,0950	230
27	2,0699	4	2,0739	$23\bar{1}$
28	2,0570	11	2,0537	023
29	2,0298	2	2,0335	222
30	1,9569	3	1,9566	$30\bar{3}$
31	1,9415	6	1,9419	$22\bar{3}$
32	1,9073	4	1,9058	123

precum şi distanţele interplanare calculate teoretic pentru o structură cristalină monoclinică cu parametrii de reţea a = 7,721 Å, b = 7,544 Å, c = 7,486 Å şi β = 101,12°, împreună cu indicii *hkl* (indicii Muller):

$$d_{hkl} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} = \frac{2hl \cos \beta}{a \cdot c \cdot \sin^2 \beta}$$

Se poate constata că diferențele dintre valorile distanțelor interplanare determinate experimental și cele calculate teoretic sînt de același ordin de mărime cu erorile măsurătorilor experimentale ($\sim \pm 0{,}1\%$). Se poate conchide, deci, că avem de-a face cu o structură unitară și, respectiv, cu un compus chimic unitar. Această concluzie este confirmată și de faptul că densitatea roentgenografică, ρ_x, calculată teoretic pe baza parametrilor de rețea a, b, c, β și a numărului de molecule ce intră în celula elementară, $n = 2$, este în bună concordanță cu densitatea determinată picnometric, în xilen, $\rho = 1{,}781$ g/cm³;

$$\rho_x = \frac{n \times G.M.}{N \times V_{c.e.}} = 1{,}789 \text{ g/cm}^3$$

unde:

$N = 6{,}0226 \cdot 10^{23}$ este numărul lui Avogadro;
$G.M = 230{,}14$ — greutatea moleculară;
$V_{c.e} = a \times b \times c.\sin\beta$ — volumul celulei elementare.

Compusul sintetic cu formula $NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4$ se topește la 173°C și este stabil pînă la $\sim$ 220°C, după care se descompune în două etape. În prima etapă ($\sim$350°C), pierde apă și parțial NH_3, cu formare de polifosfați. În etapa a doua ($\sim$465°C), pierde total NH_3 și SO_3, în reziduuri rămînînd circa 85% P_2O_5 și apă sub formă de acizi polifosforici. În atmosferă de vapori de apă și amoniac, prima etapă de descompunere se deplasează către 400°C. În amestec cu $CaSO_4$, temperatura de topire coboară treptat în funcție de concentrația acestuia; la o concentrație de 20% $CaSO_4$, temperatura de topire coboară la 160°C. $NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4$ are, deci, capacitatea de a dizolva $CaSO_4$.

Formarea acestui compus explică de ce rezultatele obținute în cazul atacului rocii fosfatice cu amestec de $(NH_4)_2SO_4$—H_2SO_4 diferă substanțial de cele obținute prin atacul cu sulfat de amoniu, fără H_2SO_4. Punctul de topire al sulfatului acid de amoniu este de 140—145°C și, deci, reacția poate începe la temperaturi mai joase. Totodată, $NH_4H_2PO_4$ format în reacție, este legat de către NH_4HSO_4 sub formă de $NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4$ mai stabil termic și care dizolvă parțial $CaSO_4$ format în reacție și se amestecă cu $CaSO_4$ rămas. Pe această cale, se ajunge la o viteză de reacție suficient de mare la temperaturi relativ joase, iar viscozitatea amestecului rămîne suficient de ridicată pentru a se evita aglomerarea granulelor, astfel că se poate realiza o tehnologie relativ simplă. În plus, se asigură posibilitatea de a se regla în limite relativ largi compoziția chimică și fazică a amestecului de reacție, în funcție de solicitările utilizatorilor. Flexibilitatea procesului are la bază relația de succesiune dintre cele două reacții chimice de bază care au loc, în funcție de temperatură, și care pot fi prezentate schematic astfel:

1. La temperaturi mai joase are loc atacul rocii fo fa'ice cu formare de sulfat — fosfat de amoniu:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 5\,H_2SO_4 =$$
$$= 3\,NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4 + 5\,CaSO_4 + HF$$

2. La temperaturi mai ridicate are loc descompunerea sulfatfosfatului de amoniu cu formare de polifosfați:

$$3\,NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4 = (NH_4)_4HP_3O_{10} + 3\,SO_3 +$$
$$2\,NH_3 + 3\,H_2O$$

Procesul poate fi condus astfel încît sulfatul de amoniu și acidul sulfuric formate prin transformarea compusului $NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4$ în polifosfați să intre în reacție mai departe cu fosforita nereacționată.

Compoziția finală a amestecului de reacție poate fi, deci, reglată atît prin temperatură și durata trecerii prin cuptor, cît și prin compoziția și presiunea atmosferei din cuptor. Se pot obține astfel produse cu viteze de solubilizare diferite, în funcție de solicitări.

Eficiența utilizării acestor produse a fost demonstrată prin testări agrochimice efectuate în vase de vegetație și pe loturi experimentale. Testarea lor pe diferite soluri și pentru culturi diferite a arătat că ele prezintă o eficiență agrochimică cel puțin egală cu majoritatea îngrășămintelor complexe uzuale, de multe ori eficiența lor fiind chiar mai mare.

Concluzii

Cercetările efectuate au permis elaborarea tehnologiei de fabricare a unor îngrășăminte complexe cu solubilitate controlată, în cadrul căreia se reduce substanțial (circa 85%) consumul de acid sulfuric, se facilitează prelucrarea rocilor fosfatice de calitate inferioară și se efectuează o recuperare avansată a fluorului, fără investiții suplimentare.

Au fost clarificate aspectele esențiale ale mecanismului de reacție, demonstrîndu-se că, la temperaturi relativ joase (150—250°C), reacția decurge cu formare de $NH_4HSO_4NH_4H_2PO_4$, care la temperaturi mai ridicate (300—400°C) se transformă în polifosfați cu solubilitate lentă.

Au fost puse în evidență posibilitățile de reglare a compoziției și proprietăților produselor obținute în cadrul procesului tehnologic propus, precum și eficiența agrochimică a acestor produse.

Bibliografie

1. KOHN, M., și KOHN, Z., Brevet francez nr. 1284997, 1961.
2. BARNES, M., Brevet S.U.A. nr. 2750270, 1963.
3. WELCH, A.I.E., Chem. Ing. Technik, 57, nr. 11, 1979, p. 1 122.
4. WELCH, A.I.E., „Noi reacții la prelucrarea rocilor fosfatice" Al 2-lea Congres internațional privind compușii fosforului, Boston, S.U.A., 1980.

Intrat în reacție: 14.XII.1988

MARIUS PECULEA

Valorificarea purjelor gazoase de la sinteza amoniacului în vederea recuperării hidrogenului și separării argonului și heliului

C.Z.: 661.53:66.074.36:546.293

Se prezintă principalele tehnologii pentru valorificarea purjelor gazoase de la sinteza amoniacului, atît pentru recuperarea hidrogenului, cît și pentru producerea argonului, neonului, hidrogenului și heliului pur. Tehnologiile sînt prezentate după natura proceselor de separare, respectiv, condensarea parțială, adsorbția, permeația și distilarea criogenică. Se evidențiază contribuția Uzinei „G" la studiul proceselor de separare a gazelor din purjele industriale.

The main technologies for the turning to good account of the gaseous purges from the ammonia synthesis for the recovery of the hydrogen and for the production of the argon, the neon and the pure helium are presented. The description of the technologies is done according to the nature of the separation, partial condensation, adsorption, permeability and cryogenic distillation processes, respectively. The contribution of the "Uzina G" to the study of the processes of gas separation from industrial purges is emphasized.

Приводится обзор основных технологий использования продувочных газов, возникающих при синтезе аммиака, как с целью рекуперации водорода, так и для производства аргона, неона, водорода и гелия в чистом состоянии. Эти технологии представлены по природе процессов разделения, а именно частичной конденсации, адсорбции, проницаемости и криогенной перегонки. Подчёркнут вклад завода « G » в изучение процессов разделения промышленных продувочных газов.

Instalațiile de sinteză a amoniacului au o purjă de gaze, în principal necondensabile, al cărei debit mediu este de circa 5500—6000 Nm^3/h pentru o capacitate a instalației de 1000 tone NH_3/zi. Compoziția gazelor din purjă este cuprinsă în următorul domeniu:

H_2 — 55 ~ 65%

N_2 — 18 ~ 23%

Ar — 3 ~ 5%

CH_4 — 8 ~ 18%

NH_3 — 1 ~ 4%

cu presiunea între 20 și 30 bari și temperatura, între 300 și 310 K. Parametrii și compoziția gazului de purjă sînt dictate, în special, de modul de exploatare a instalației și, în mai mică măsură, de realizarea tehnologică a instalației.

O măsurătoare pentru o stare oarecare momentană, efectuată într-o instalație de sinteză a amoniacului, a dat următoarele rezultate:

— parametrii purjei:

debit	4 000 Nm^3/h
presiune	17 bari
temperatură	307 K

— compoziția gazului de purjă:

H_2 — 50,21%
N_2 — 17,35%
Ar — 5,01%
CH_4 — 20,65%
NH_3 — 6,78%

Din analiza compoziției gazelor de purjă, rezultă posibilitatea recuperării practic a tuturor componentelor, în plus, din fracțiunea de hidrogen se poate obține heliu, prezent într-o concentrație medie de circa 50 p.p.m. Dacă se ia în considerare doar recuperarea hidrogenului și reintroducerea lui în gazul de sinteză, aceasta permite o creștere a producției de amoniac cu circa 3%, respectiv o economie de gaz metan de circa 1,35% [1].

Problema recuperării gazelor din amestecul de purjă este de separare a lor, respectiv, de alegere a proceselor de separare și de a elabora apoi tehnologia. Ca procese de separare, care pot fi luate în considerare, sînt: condensarea parțială, distilarea, absorbția și adsorbția; pentru viitor, permeația. Fiind vorba de gaze foarte volatile, ca: CH_4, Ar, N_2, H_2 și He, procesele mai sus amintite, cu excepția permeației, sînt, toate, de natură criogenică. În continuare, se prezintă principalele tehnologii utilizate azi, pentru separarea parțială sau integrală a amestecului de gaze din purja instalațiilor de sinteză a amoniacului.

Dr. ing. MARIUS PECULEA, Uzina „G" Rîmnicu-Vîlcea.

Procese criogenice pentru recuperarea hidrogenului şi separarea argonului

Procedeul cel mai simplu pentru recuperarea hidrogenului din gazele de purjă este cel prezentat în schema din figura 1, unde frigul necesar este produs prin fenomenul de laminare Joule—Thomson, prin recuperarea căldurii de vaporizare a componentelor mai greu volatile decît hidrogenul sau chiar azotul şi o buclă de prerăcire cu amoniac. În coloana 1, amoniacul din gazul de sinteză este spălat cu apă, apoi uscat, în adsorberele *2*. Se prerăceşte în *3* şi se răceşte în *4*, pînă la 86 K. Fracţiunea lichidă este separată în *5* şi gazul necondensat, în echilibru cu lichidul la 86 K, conţine circa 91% H_2, urme de Ar şi CH_4 şi, în rest, N_2. Prin cele două ventile de laminare se recuperează căldura de vaporizare *6* şi se produce frigul iniţial şi completări pe parcurs *7*. Întreaga instalaţie criogenică este izolată în incinta rece *8*. Presiunea gazului de sinteză este de 130—150 bar şi a hidrogenului recuperat, de 70 bar.

Presiunea ridicată din proces este necesară obţinerii unui efect de răcire cît mai bun, prin laminarea gazului. Acest efect de răcire este puternic influenţat şi de compoziţia gazului. Înlăturarea acestor două neajunsuri este descrisă în continuare.

O instalaţie asemănătoare, cu un grad de recuperare a hidrogenului mai bun, şi o comportare termodinamică mai eficientă, este prezentată în figura 2, unde frigul este obţinut de la o instalaţie cu gaz rece, de joasă presiune, utilizînd pentru destinderea adiabată un turbodetentor, agent frigorific fiind azotul [2]. După purificarea prealabilă a gazului de purjă în *1* şi *2*, acesta este răcit şi fracţiunile condensate sînt separate în *5*. Instalaţia auxiliară de răcire, cu azot gaz, utilizează turbodetentorul *9*, ca element de răcire în procesul criogenic. Instalaţia auxiliară de răcire duce la un grad ridicat de flexibilitate a întregului ansamblu şi la scurtarea timpului de intrare în regim.

Firma Linde utilizează frigul produs tot de un turbodetentor, doar că agentul este chiar fracţiunea

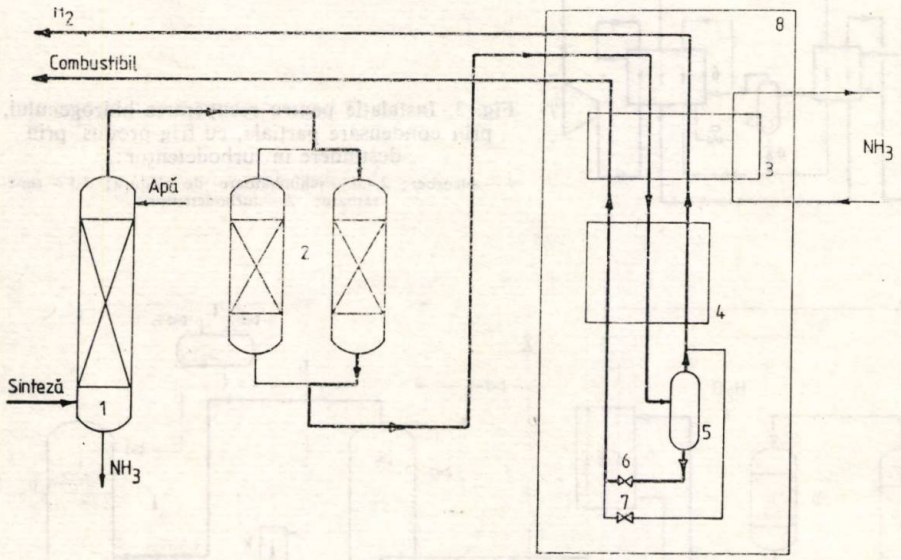


Fig. 1. Instalaţie pentru recuperarea hidrogenului, prin condensare parţială, cu frig produs prin laminare JT.:
1 — coloană de spălare a NH_3; *2* — adsorbere; *3* — răcitor cu NH_3; *4* — recuperator; *5* — separator; *6,7* — ventile de laminare.

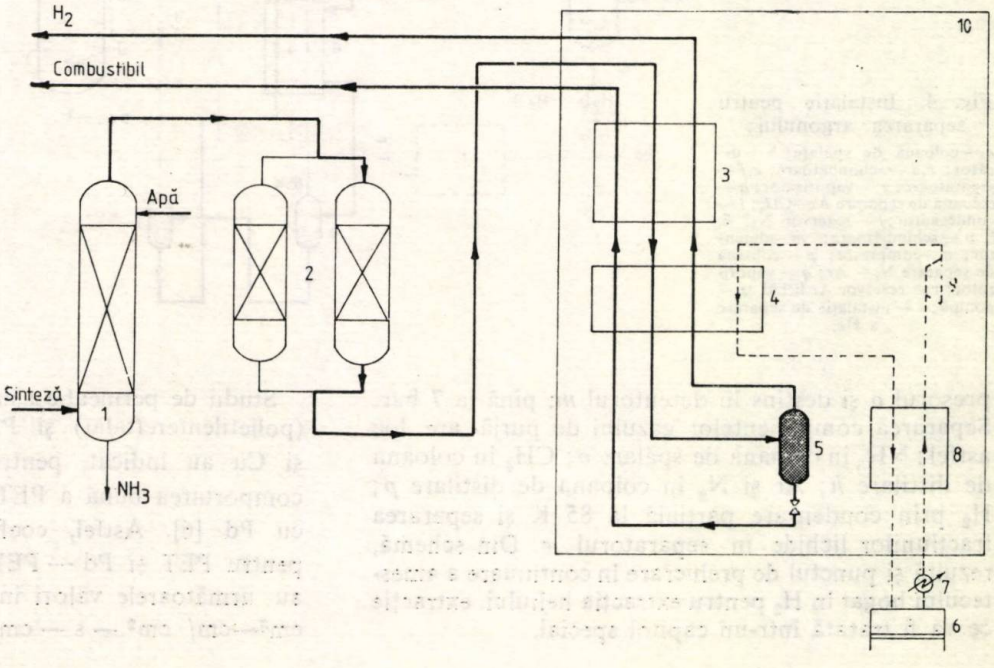


Fig. 2. Instalaţie pentru recuperarea hidrogenului, prin condensare parţială, cu frig produs de la o instalaţie cu gaz rece:
1 — coloană de spălare a NH_3; *2* — adsorbere; *3* — recuperator; *4* — răcitor cu N_2; *5* — separator; *6* — compresor; *7* — răcitor; *8* — recuperator; *9* — turbodetentor; *10* — incintă rece.

îmbogăţită de hidrogen [3]. Schema este prezentată în figura 3, unde, din gazul de purjă, se obţin, pe lîngă fracţiunea îmbogăţită în H_2, la 97,5%, şi două fracţiuni îmbogăţite în argon, la circa 10%, extrase din vasele de separare 3 şi 5, după care se recuperează şi căldura de vaporizare a componentelor mai greu volatile. Utilizînd hidrogenul propriu ca agent frigorific, schema din figura 3 este mai simplă decît cea din figura 2, dar mai puţin flexibilă.

O prelucrare mai avansată a gazului de purjă permite, pe lîngă recuperarea hidrogenului şi a gazului combustibil, şi obţinerea argonului de înaltă puritate (99,99%Ar). Schema instalaţiei este prezentată în figura 4, funcţionarea rezultînd din legenda alăturată [4]. Frigul şi căldura necesare instalaţiei de separare sînt asigurate de un ciclu de azot de înaltă presiune (150—200 bar), recirculat de compresorul *o* şi destins în detentorul *m*, pînă la 7 bar. Separarea componentelor gazului de purjă are loc astfel: NH_3 în coloana de spălare *a*; CH_4 în coloana de distilare *h*; Ar şi N_2 în coloana de distilare *p*; H_2 prin condensare parţială la 85 K şi separarea fracţiunilor lichide în separatorul *e*. Din schemă, rezultă şi punctul de prelucrare în continuare a amestecului bogat în H_2 pentru extracţia heliului, extracţie ce va fi tratată într-un capitol special.

Permeaţia, proces de recuperare a hidrogenului

Elementul de separare a instalaţiilor de permeaţie îl formează un permeator, care constă dintr-un fascicul de capilare din material plastic, respectiv o polisulfonă pentru elementele Prism ale firmei Monsanto. În figura 5 este prezentată schema unei instalaţii de recuperare a hidrogenului din purja instalaţiei de sinteză [5]. Parametrii şi performanţele instalaţiei rezultă din schemă, temperatura de proces fiind apropiată de aceea a mediului ambiant. Produsul, hidrogenul recuperat, are concentraţia şi gradul de extracţie inferioare celui obţinut prin procese criogenice. După experienţa acumulată pînă în prezent, instalaţia funcţionează menţinînd parametrii şi performanţele constante, practic fără întreţinere şi cu personal redus de exploatare.

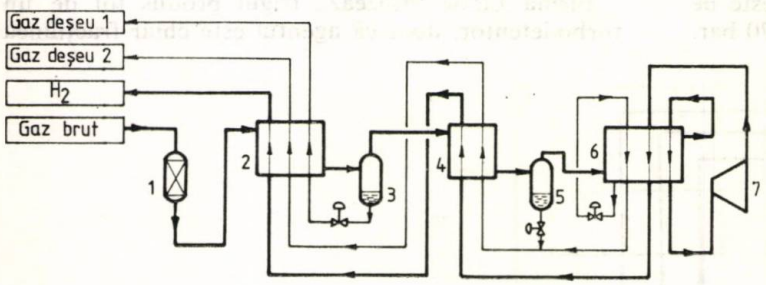


Fig. 3. Instalaţie pentru recuperarea hidrogenului, prin condensare parţială, cu frig produs prin destindere în turbodetentor:
1 — adsorber; *2,4,6* — schimbătoare de căldură; *3,5* — separatoare; *7* — turbodetentor.

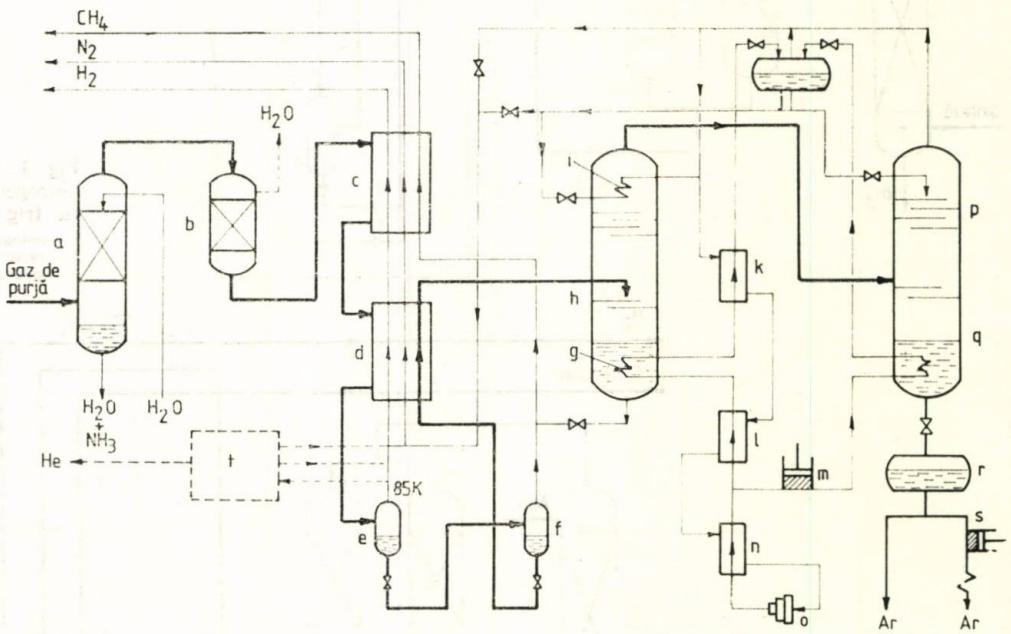


Fig. 4. Instalaţie pentru separarea argonului:
a — coloană de spălare; *b* — uscător; *c,d* — schimbătoare; *e,f* — separatoare; *g* — vaporizator; *h* — coloană de separare Ar—CH_4; *i* — condesnator; *j* — rezervor N_2; *k, l, n* — schimbătoare; *m* — detentor; *o* — compresor; *p* — coloană de separare N_2 — Ar; *q* — vaporizator; *r* — rezervor Ar lichid; *s* — pompă; *t* — instalaţie de separare a He.

Studii de permeaţie asupra membranelor de PET (polietilentereftalat) şi PET metalizat cu Pd, Ni şi Cu au indicat, pentru cazul care interesează, comportarea bună a PET metalizat pe ambele feţe cu Pd [6]. Astfel, coeficienţii de permeabilitate pentru PET şi Pd — PET — Pd, obţinuţi la 50°C, au următoarele valori în barrer (1 barrer = 10^{-10} cm^3—cm/ cm^2 — s — cm Hg) pentru gaze pure:

Tabelul 1

Element	PET, 10^{-2} barrer	Pd—PET—Pd, 10^{-2} barrer
H_2	131±4	124±4
He	194±5	76±3
CO_2	32,3±1,5	23±1,2
Ar	20±1	2,1±0,3
N_2	12,1±0,7	1,5±0,1

În procesul de separare a unui amestec de gaze prin permeaţie, parametrul principal care dă capacitatea de separare este selectivitatea, exprimată ca raport al coeficienţilor de permeaţie. Urmărind separarea hidrogenului, se observă din tabel avantajul membranelor de PET metalizat cu Pd. O consecinţă însă, este debitul specific mai mic, deci creşterea suprafeţei permeatorului.

În cadrul Congresului Chisa, 1984, s-a prezentat o conferinţă asupra unui studiu comparativ cu privire la recuperarea hidrogenului de la purjele instalaţiilor de sinteză a amoniacului, printr-un proces criogenic de condensare parţială şi prin permeaţie [7]. Procesul de condensare parţială redus la cea mai simplă expresie prin utilizarea laminării Joule — Thomson (schema din figura 1), a fost comparat cu instalaţia Prism (fig. 5), în cazul unei instalaţii de sinteză a amoniacului prezentate în figura 6. Rezultatele modelului matematic sînt trecute direct în schema din figura 6 şi cu titlu informativ pot fi rezumate astfel: recuperarea H_2 este de 99,8% pentru condensarea parţială, faţă de numai 95,1% pentru permeaţie, ceea ce, la o instalaţie de sinteză cu o capacitate de 1360 tone NH_3/zi, reprezintă o pierdere de amoniac anuală în valoare de 264 900 dolari (200 \$/t NH_3); consumul de energie electrică este mai mare, în cazul permeaţiei, cu 446,6 kW, adăugîndu-se încă o cheltuială anuală de 71 456 dolari (60 \$/MWh). Concluzia studiului este în favoarea procesului criogenic de condensare parţială, în raport cu care, permeaţia prezintă o

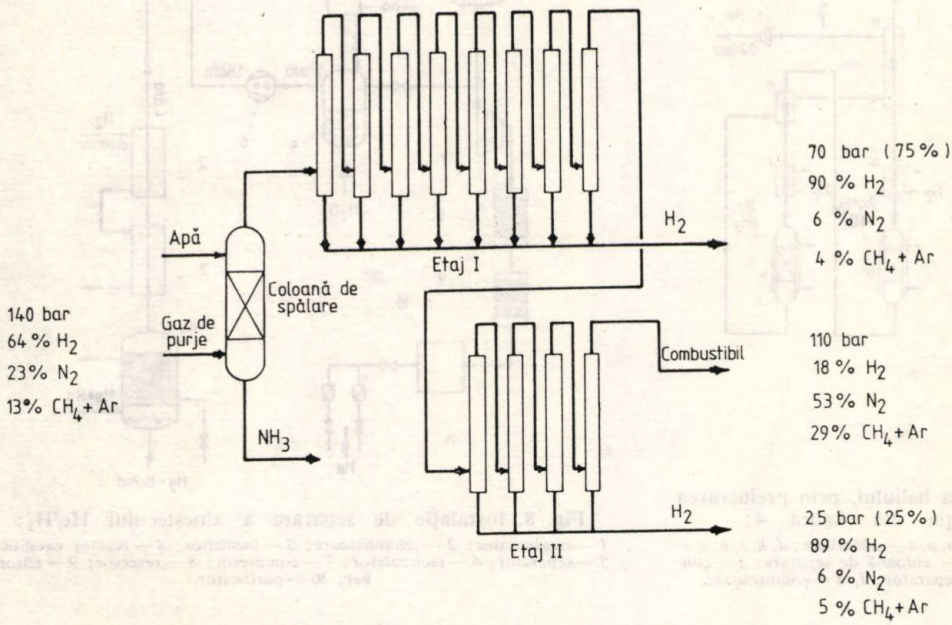


Fig. 5. Instalaţie pentru recuperarea hidrogenului prin permeaţie.

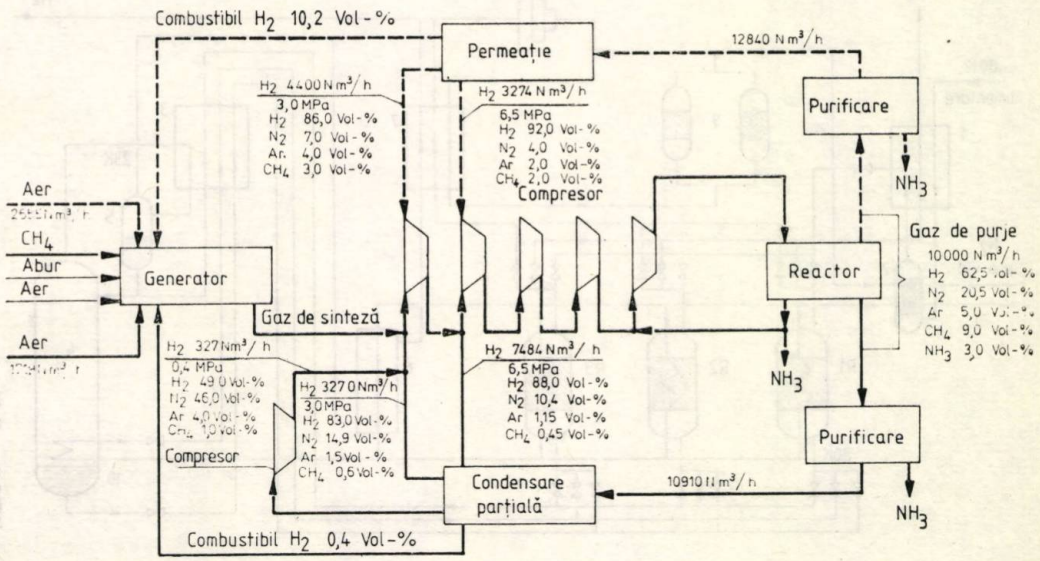


Fig. 6. Comparaţie între instalaţiile de recuperare a hidrogenului prin condensare parţială şi permeaţie, la o instalaţie de sinteză a amoniacului.

pierdere anuală de 336 356 dolari, echivalentă cu o recuperare inferioară de hidrogen și cu un consum de energie electrică în plus.

Procese criogenice pentru separarea heliului

Separarea heliului din gazele de purjă din instalația de sinteză a amoniacului reprezintă o prelungire a instalației din figura 4, care poate fi urmărită în schema din figura 7 [4]. După o condensare parțială a N_2 în *a*, urmează o distilare a amestecului He—H_2 în *f*. Urmele de H_2 din He sînt arse catalitic, la apă, în *i*, după care, în două adsorbere succesive, *p* și *s*, la temperatură scăzută, ultimul la 40 K, se reține ultimele urme de impurități. În figura 8, este prezentată mai detaliat instalația de ardere a urmelor de oxigen din amestecul He—H_2—O_2, în vederea purificării finale a heliului [3]. Separarea heliului de hidrogen utilizînd regeneratoare este prezentată în schema instalației din figura 9. După condensarea parțială în 2, restul de impurități

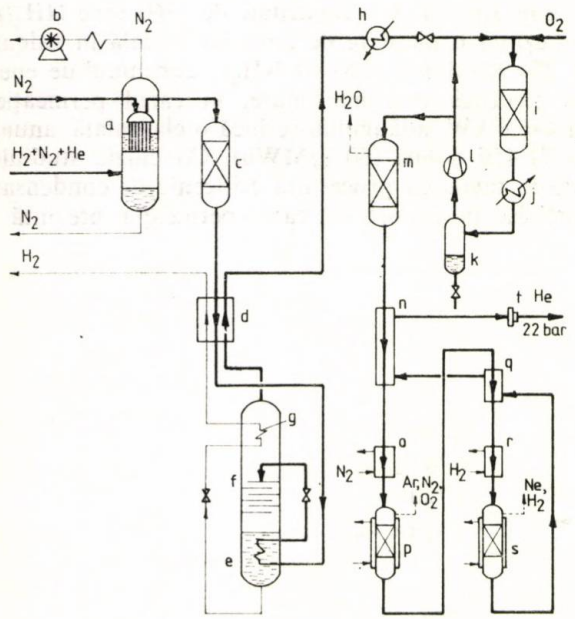


Fig. 7. Instalație pentru separarea heliului, prin prelucrarea hidrogenului din instalația din figura 4:
a — condensator; *b* — pompă de vid; *c*, *m*, *p*, *s* — adsorbere; *d*, *h*, *j*, *n*, *q* — schimbătoare; *e*, *o*, *r* — vaporizatoare; *f* — coloană de separare; *g* — condensator; *i* — reactor catalitic; *k* — separator; *l*, *t* = compresoare.

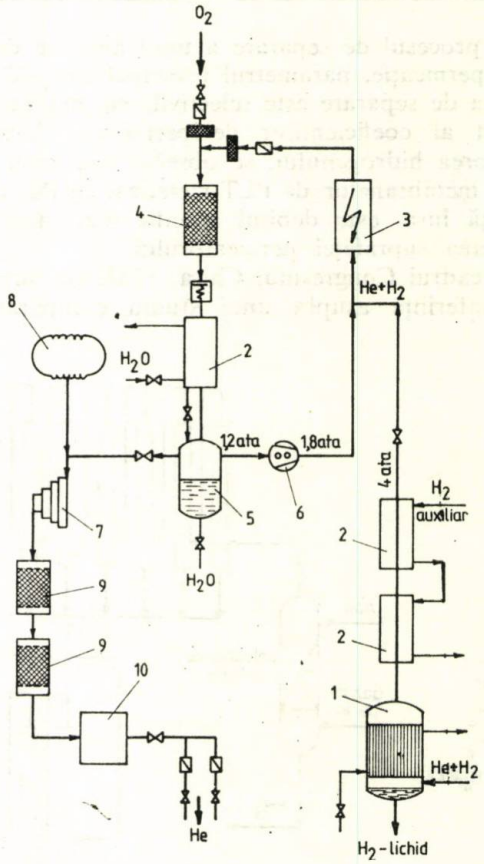


Fig. 8. Instalație de separare a amestecului He/H_2:
1 — condensator; *2* — schimbătoare; *3* — încălzitor; *4* — reactor catalitic; *5* — separator; *6* — recirculator; *7* — compresor; *8* — rezervor; *9* — adsorber; *10* — purificator.

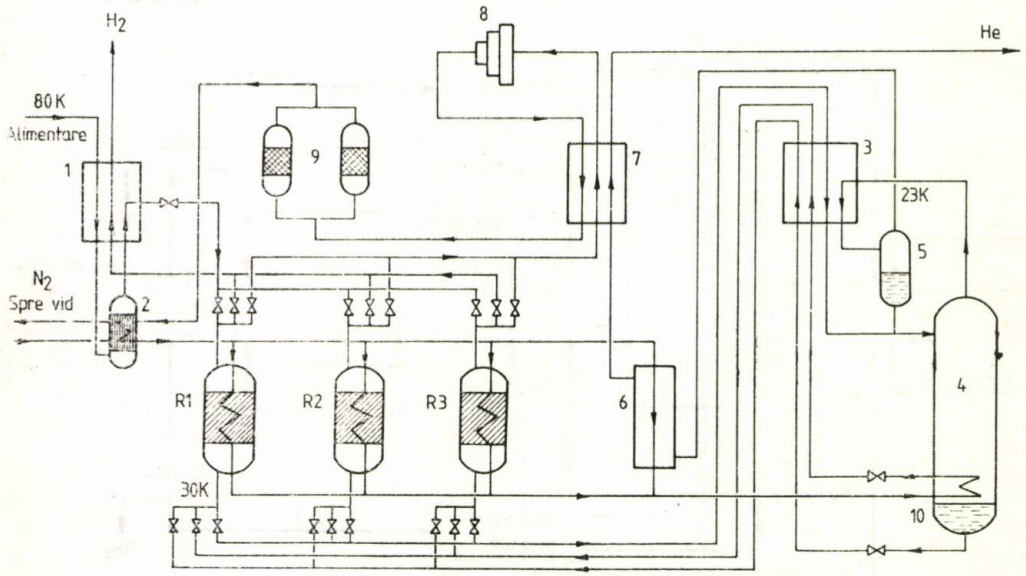


Fig. 9. Instalație de separare a amestecului He/H_2 cu regeneratoare:
R_1, R_2, R_3 — regeneratoare; *1*, *2*, *3*, *6*, *7* — schimbătnare; *4* — coloană de separare; *5* — separator; *8* — compresor; *9* — adsorber; *10* — vaporizator.

vor fi reţinute prin solidificare în regeneratoarele *R*:*1*, *2*, *3* pe o masă formată din ţesătură de plumb [8].

Un caz special constă în separarea amestecului He—Ne. Ne obţinut în stare lichidă este de înaltă puritate, iar He trebuie prelucrat în continuare pentru a fi adus la puritatea de minimum 99,99% He. Separarea neonului se obţine prin condensare parţială, după cum| rezultă din cele două scheme din figura 10 [9]. Ambele instalaţii sînt prevăzute cu prerăcire cu azot lichid, iar instalaţia *A* are şi o instalaţie criogenică cu gaz rece, 7. Heliul obţinut din ambele instalaţii se prelucrează în continuare şi, ca exemplu, este arătată schema din figura 11 [9]. He brut este comprimat la 190 bar şi răcit succesiv în *1* şi *2*, pînă la 77 K. Urmează prima separare a impurităţilor lichefiate, după care se continuă răcirea în *4*, pînă la 66 K, şi separarea condensabilelor. Purificarea finală are loc în adsorberele *6*, menţinute la temperatura azotului lichid, umplute cu cărbune activ. Heliul, astfel produs, are o puritate mai mare de 99,99% He. Frigul necesar este asigurat de o instalaţie de azot, cu presiune iniţială de 42 bar, destinsă în detentorul *8* şi menţinută în vasul *4*, la 0,2 bar.

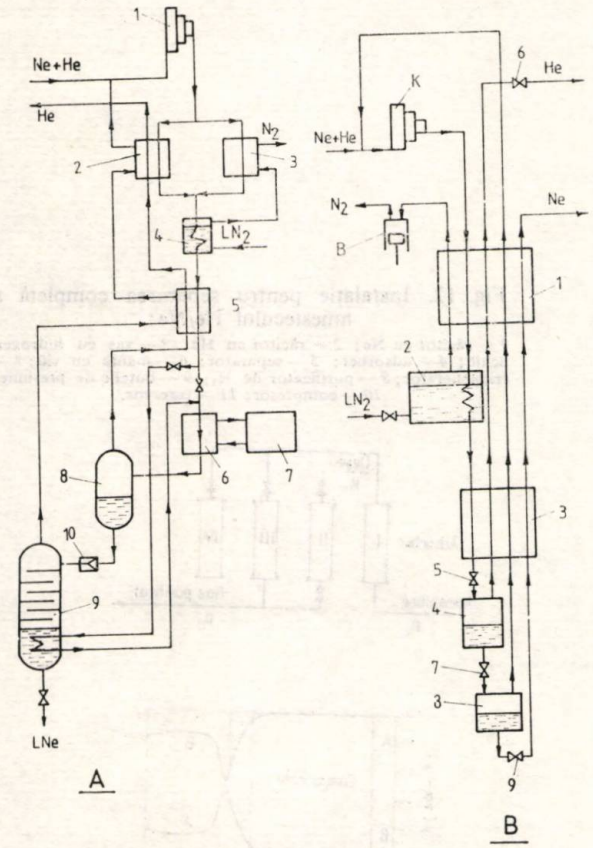


Fig. 10. Instalaţii de separare a Ne prin condensarea parţială a amestecului He/Ne:
Varianta *A*: *1* — compresor; *2*, *3*, *5*, *6* — schimbătoare; *4* — răcitor cu azot lichid; *7* — instalaţie de răcire cu gaz rece; *8* — separator; *9* — coloană de separare; *10* — ventil de laminare.
Varianta *B*: *1,3* — schimbătoare; *2* — răcitor cu azot lichid; *5*, *7*, *9* — ventile de laminare; *4*, *8* — separatoare *6* — robinet; *K* — compresor; *B* — pompă de vid.

Instalaţia din figura 12 reprezintă soluţia tehnologică a Uzinei „G", privind separarea amestecului He—Ne, în cele două componente, fiecare de înaltă puritate [10]. După răcirea succesivă a amestecului He—Ne, în *1* şi *2*, în *3* are loc condensarea neonului şi în 5. separarea lui. Heliul cu urme de neon este purificat în adsorberul *4*, menţinut la 25—28 K, şi umplut cu cărbune activ. Frigul necesar este produs de un criogenerator pentru lichefierea hidrogenului. Raportînd la cantitatea de neon lichefiat, instalaţia a funcţionat în domeniul 70—150 g/h, domeniu în care diferenţa de temperatură în vasul cu hidrogen lichid *3*, a variat cu un grad. Din punct de vedere constructiv, instalaţia se caracterizează printr-o execuţie compactă.

Urmărind schemele prezentate, se poate constata prezenţa adsorberelor cu cărbune activ, exploatate în intervalul 80—25 K, utilizate, în fiecare caz, pentru înlăturarea ultimelor urme de impurităţi în gaz, asigurînd astfel purităţi pentru gazul dorit, mai mari de 99,99%. Din experienţa Uzinei „G" capacitatea de adsorbţie a cărbunelui activ, în apropierea temperaturii de lichefiere a componentului este de circa 350 cm³/g.

Cercetările cu privire la adsorbţia gazelor la temperaturi joase au fost extinse şi la comportarea adsorbanţilor la presiuni diferite, ceea ce a permis şi abordarea tehnologiei de separare a gazelor prin

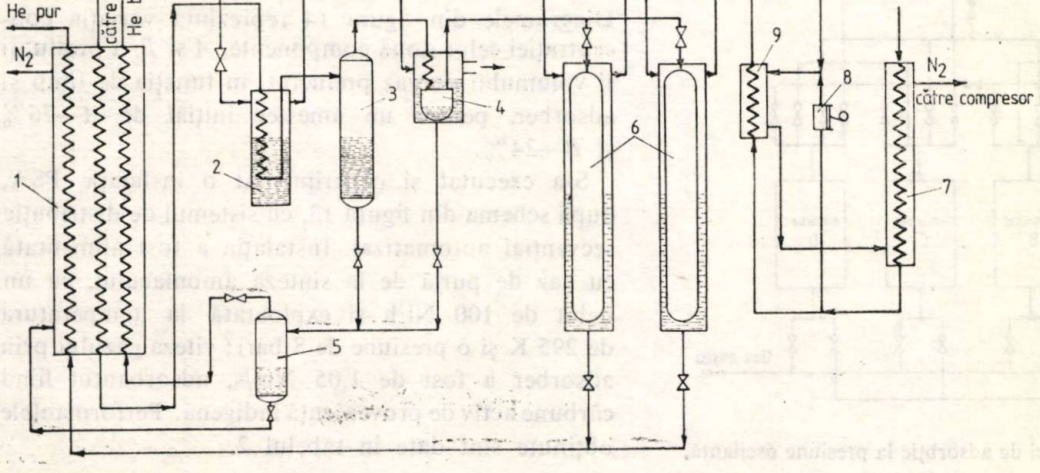


Fig. 11. Instalaţie de purificare a heliului:
1, *2*, *7*, *9* — schimbătoare; *3,5* — separatoare; *4* — răcitor — separator; *6* — adsorbere; *8* — detentor.

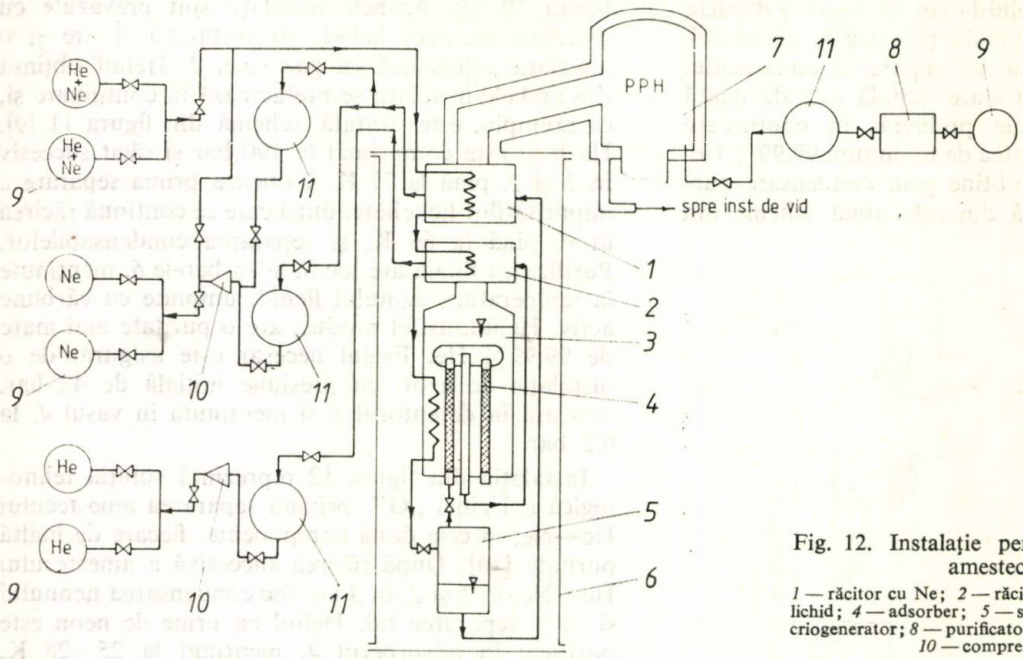


Fig. 12. Instalaţie pentru separarea completă a amestecului He/Ne:
1 — răcitor cu Ne; *2* — răcitor cu He; *3* — vas cu hidrogen lichid; *4* — adsorber; *5* — separator; *6* — manta cu vid; *7* — criogenerator; *8* — purificator de H_2; *9* — butelie de presiune; *10* — compresor; *11* — rezervor.

adsorbţie, la presiune oscilantă, numită PSA (Pressure Swing Adsorption).

Procesul PSA pentru recuperarea hidrogenului

O instalaţie de separare a gazelor, bazată pe un proces de adsorbţie la presiune oscilantă, pentru a funcţiona în flux continuu, necesită minimum patru adsorbere, legate în conformitate cu schema din figura 13.

Funcţionarea unei instalaţii de adsorbţie comportă patru faze, care sînt descrise în figura 14 [11].

Adsorberul *I* alimentat la presiunea p_A, adsoarbe, practic total, componentul *B*, gazul purificat spală adsorberul III la presiunea de utilizare p_u şi încarcă adsorberul *IV* la presiunea p_A. Adsorberul *II* este regenerat la presiunea scăzută p_D. Secvenţa următoare constă din:

I trece în *III*
II trece în *IV*
III trece în *II*
IV trece în *I*

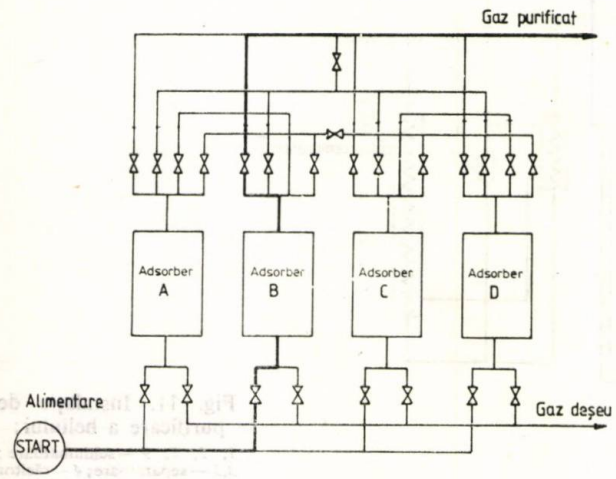
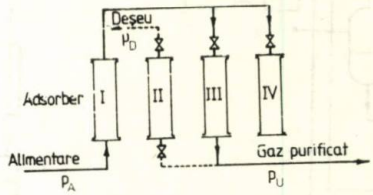


Fig. 13. Schema instalaţiei de adsorbţie la presiune oscilantă.



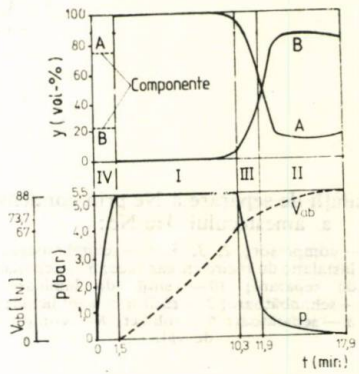


Fig. 14. Reprezentarea funcţionării unei instalaţii de adsorbţie pentru separarea unui amestec bicomponent.

Diagramele din figura 14 reprezintă variaţia concentraţiei celor două componente, *A* şi *B*, a presiunii şi volumului de gaz prelucrat, în funcţie de timp şi adsorber, pentru un amestec iniţial de *A*—76% şi *B*—24%.

S-a executat şi experimentat o instalaţie PSA, după schema din figura 13, cu sistemul de distribuţie secvenţial automatizat. Instalaţia a fost alimentată cu gaz de purjă de la sinteza amoniacului, cu un debit de 100 Nl/h şi exploatată la temperatura de 295 K şi o presiune de 8 bari; viteza gazului prin adsorber a fost de 1,05 Nm/s, adsorbantul fiind cărbune activ de provenienţă indigenă. Performanţele obţinute sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

Element	Compoziţie iniţială, %	Compoziţie finală	
		A, %	*B*, %
H_2	62,42	87,02	91,44
N_2	15,61	6,13	6,03
Ar	5,90	2,10	1,92
CH_4	11,90	0,67	0,60
NH_3	4,12	4,12	—

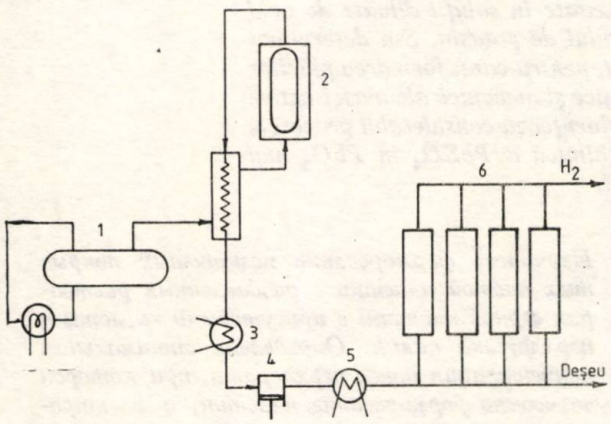


Fig. 15. Instalaţie pentru producerea hidrogenului din amoniac prin disociere:
1 — rezervor de amoniac lichid; *2* — disociator; *3,5* — răcitor; *4* — compresor; *6* — grup de adsorbţie la presiune oscilantă.

Pentru modul de exploatare *B* amoniacul a fost separat într-o instalaţie montată în amonte. de PSA.

Cu titlu informativ, se prezintă, în figura 15, schema unei instalaţii pentru producerea de hidrogen de înaltă puritate, din amoniac, prin disocierea acestuia şi prin separarea hidrogenului, prin adsorbţie la presiune oscilantă [12]. Instalaţia este interesantă pentru producerea locală a hidrogenului.

Consideraţii finale

Luînd în considerare experienţa autorului în problemele ridicate de separarea gazelor şi căutînd un răspuns pentru alegerea unei tehnologii pentru valorificarea purjelor de la sinteza amoniacului, pentru prezent şi viitor, s-ar putea recomanda:

1. Pentru recuperarea hidrogenului, fără condiţii de puritate ridicată, se recomandă adsorbţia la presiune oscilantă (PSA), ca fiind cea mai simplă şi, în consecinţă, cea mai robustă instalaţie.

2. Pentru recuperarea hidrogenului cu condiţie de puritate impusă, se recomandă instalaţia criogenică, prin condensare parţială, cu circuit frigorific exterior, după schema din figura 2, care permite un bun control al mărimilor de stare (presiune şi temperatură), de care depinde calitatea hidrogenului separat.

3. Debitele purjelor de la sinteza amoniacului fiind mici (4000—6000 Nm^3/h), construcţia unei instalaţii după tehnologiile de la punctele 1 şi 2 nu necesită faze ulterioare de cercetare, ele fiind de nivelul unei instalaţii pilot.

4. Separarea Ar, Ne, H_2 şi He sub formă de gaze pure, presupune cunoaşterea tehnologiilor criogenice echivalente, cu cea a azotului lichid (80 K) şi a hidrogenului lichid (20 K), cu alte cuvinte a instalaţiilor de lichefiere cu azot şi hidrogen. Alegerea unei tehnologii de separare din cele prezentate, sau altele existente, este dictată în primul rînd, de nivelul de pregătire profesională, atît în compartimentele de concepţie cît şi în cele de exploatare, laboratoarele putînd asigura informaţiile ştiinţifice şi tehnice necesare.

5. Se recomandă ca permeaţiei să i se acorde o atenţie specială.

Bibliografie

1. STENZEL, G. şi SCHMIDT, K., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 3, 1985, p. 229.
2. RUHEMAN, M., Chem. Eng. mai, 1978, p. 362.
3. STAMATESCU, C., PECULEA, M., RADCENKO, V., PORNEALĂ S., BARBU, H., „Criogenie tehnică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
4. * * * Ullmanns, Encyklopädie der technischen Chemie, Edelgase. Ed. Chemie, Weinheim, 10, 1975.
5. MAC LEON, D. I., PRINCE, C. E. şi CHAE, Y. C., Chem. Eng. Progr., 76, nr. 3, 1980, p. 98.
6. MERCEA, P., MUREŞAN, L. şi MERCEA, V., J. Membrane Science, 24, 1985, p. 297.
7. SCHMIDT, K., „Hydrogen Recovery in Amonia Synthesis Plants by Permeation or Partial Condensation", Chisa-Congress, 1984.
8. FÖRG, W., Chem. Proc. Eng. febr. 1971, p. 57.
9. FASTOVSKI, V. G., ROVINSKI, A. E. şi PETROVSKI, I. V. „Inertnîie gazî", Ed. Atomizdat, Moscova, 1972.
10. PECULEA, M., POP, F., SCHITEA, S. şi VEREHA, L., „Separarea heliului din amestec He—Ne", Colocviu naţional de crioelectrotehnică, Craiova, 1983, p. 18.
11. RICHTER, E., HARDER, K. B., KNOBLAUCH, K., JÜNTGEN, H., Chem. Ing. Tech. 56, nr. 9, 1984, p. 684.
12. STEWART, H. A., HECK, J. L., Chem. Eng. Progr. 65, nr. 9, 1969 — pg. 78/83.

Intrat în redacţie: 7.XII.1988

ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU
CARMENCITA DOINA MATEESCU
IOSEFINA TOMA
LIVIU ŞERBĂNESCU

Influenţa ionilor ClO_4^- asupra sistemului electrochimic $Pb/H_2SO_4/PbO_2$

C.Z.: 541.135.2:621.357.13

S-a studiat formarea plăcilor pozitive pastate în soluţii diluate de acid sulfuric în prezenţa acidului şi percloratului de potasiu. S-a determinat concentraţia optimă a ionilor de perclorat, pentru care, formarea plăcilor este posibilă, iar proprietăţile electrochimice şi mecanice ale masei active sînt îmbunătăţite. Adaosurile de ClO_4^- influenţează considerabil procesele de sulfatare şi de transformare electrochimică a $PbSO_4$ în PbO_2 mai ales la interfaţa grătar — masă activă.

The formation of pasted positive plates in weak sulphuric acid solutions in the presence of the potassium acid and perchlorate has been studied. The optimal concentration of the perchlorate ions has been determined, which makes possible the formation of the plates. The mechanical and electrochemical properties of the active mass have been improved. The ClO_4^- additions strongly influence the sulphation process and the electrochemical modification of $PbSO_4$ especially at the grate-active mass interface.

Изучалось формирование позитивных покрытых пастой пластин в разбавленных растворах серной кислоты в присутствии кислоты и перхлората калия. Определена оптимальная концентрация ионов перхлората, при которой возможно формирование пластин, а электрохимически и механические свойства активной массы улучшены. Добавки ClO_4^- заметно влияют на процессы сульфатирования и электрохимического превращения Pb_4SO_4 в PbO_2, особенно на границе решётка — активная масса.

Plăcile pentru acumulatoarele acide cu plumb sînt formate (încărcate) prin schimbarea compoziţiei chimice a acestora, proces care se realizează aplicînd curent continuu de formare plăcilor ce sînt imersate într-o soluţie diluată de acid sulfuric.

Reacţiile chimice şi electrochimice ce însoţesc procesul de formare au fost descrise în lucrări anterioare [1—4].

În literatura de specialitate actuală sînt prezentate efectele unor adaosuri de formare asupra proprietăţilor mecanice ale maselor active obţinute [5—9].

Pornind de la experienţa existentă [5] privind utilizarea ionului perclorat la formarea plăcilor staţionare, în această lucrare se prezintă unele efecte ale adaosurilor de acid percloric şi perclorat de potasiu asupra formării plăcilor cu masă activă pastată.

Partea experimentală

Electrozii de ambele polarităţi au fost formaţi din plăci cu pastă, avînd dimensiunile de 142×134×1,9(1,5) mm, fabricate după tehnologii clasice.

Pentru formarea plăcilor s-au utilizat soluţii de H_2SO_4 1,75 M. Adaosurile de $HClO_4$ (concentrat 70%) au fost cuprinse între 5 şi 35 m M/1, iar cele de $KClO_4$ între 1 şi 8 m M/1. Formarea a fost efectuată în două trepte: la densitatea curentului $i = 1 A/dm^2$ timp de 4 h şi la $i = 1{,}3 A/dm^2$ timp de 16 h.

Celulele experimentale au fost constituite din plăci pozitive-test, fiecare dintre ele avînd de o parte şi de cealaltă plăci negative uzuale.

Periodic, s-au scos probe dintre plăcile pozitive, în vederea analizării. După o spălare intensă, necesară eliminării totale a ionilor perclorat, plăcile au fost uscate. Probe din masa activă au fost analizate chimic şi prin difracţie de raze X.

Variaţia în timpul procesului de formare a componenţilor chimici şi masei active pozitive, la diverse cantităţi de adaosuri de formare, a fost descrisă cu ajutorul unor ecuaţii, a căror formă şi coeficienţi au fost determinaţi, pe baza rezultatelor experimentale obţinute, prin metoda analizei de regresie matematică, pe un calculator Coral 4011.

Rezultate şi discuţii

Formarea în H_2SO_4 1,75 M cu adaosuri de $HClO_4$

Influenţa adaosurilor de acid percloric asupra formării plăcilor pastate a fost studiată comparativ

Dr. ing. ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, ing. IOSEFINA TOMA şi ing. LIVIU ŞERBĂNESCU, Întreprinderea „Acumulatorul" — Bucureşti.
Ing. CARMENCITA DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor — Bucureşti.

cu formarea în condiţii identice a unor plăci din acelaşi lot, în soluţii acide fără adaosuri.

Rezultatele obţinute pentru plăcile pozitive indică o creştere a conţinutului de PbO_2 în masa activă formată, pe măsura creşterii cantităţii de $HClO_4$ adăugat electrolitului de formare. S-a stabilit că valori maxime ale conţinutului de PbO_2 se ating pentru adaosuri de $HClO_4$ cuprinse între 20 şi 25 mM/l. La adaosuri de $HClO_4$, mai mari, conţinutul de PbO_2 începe să scadă.

Reacţiile care au loc în cazul formării în electrolit mixt H_2SO_4 — $HClO_4$ şi care explică comportarea descrisă sînt următoarele:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2+} \rightleftharpoons PbSO_4 \quad (1)$$

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e \quad (2)$$

$$PbSO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb + 2H^+ + SO_4^{2-} \quad (3)$$

$$PbO_2 + Pb + 4HClO_4 \rightleftharpoons 2Pb(ClO_4)_2 + 2H_2O \quad (4)$$

$$Pb(ClO_4)2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons PbSO_4 + 2HClO_4 \quad (5)$$

Reacţia (1) este rapidă, în timp ce reacţia de oxidare (2) este lentă, controlînd întreg procesul.

Reacţia de reducere (3) descrie formarea masei active a plăcii negative, constituită în final din plumb metalic, spongios. Reacţia (4) depinde de concentraţia ionilor perclorat din soluţia acidă. La adaosuri de ClO_4^- sub 25 mM/l, reacţia (4) decurge lent. Influenţa ionilor perclorat se manifestă, mai ales, prin oxidarea plumbului din masa activă neformată şi din stratul de interfaţă a grătarului cu masa activă.

Transformarea percloratului de plumb produs în această zonă, în $PbSO_4$ (5) şi apoi PbO_2 (2) duce la îndepărtarea riscului de formare a unui strat izolator de $PbSO_4$, inversibil, între masa activă şi grătar. Această comportare constituie, probabil, unul dintre efectele cele mai însemnate ale ionilor perclorat.

Variaţia cantităţii de $PbSO_4$ în timpul procesului de formare la anumite adaosuri de $HClO_4$ este dată de ecuaţia:

$$\ln y = a_0 + a_1 \ln x + a_2 \ln^2 x + a_3 \ln^3 x \quad (6)$$

Ionul perclorat influenţează şi structura cristalină a masei active pozitive formate. Raportul formelor cristaline ale bioxidului de plumb (α-PbO_2/β-PbO_2) şi variaţia acestuia în timpul formării sînt redate de ecuaţia:

$$\ln y = b_0 + b_1 \ln x + b_2 \ln^2 x + b_3 \ln^3 x \quad (7)$$

Valorile coeficienţilor a_i şi b_i sînt date în tabelele 1 şi 2.

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENŢILOR a_i DIN ECUAŢIA (6)

$HClO_4$, mM/l	a_0	a_1	a_2	a_3
0	2,909	0,717	−0,142	0,06
6,25	2,815	0,482	−0,120	0,06
12,50	2,999	0,448	−0,048	0,03
25	2,751	0,583	−0,144	0,007
30	2,947	0,504	−0,092	0,04

Tabelul 2

VALORILE COEFICIENŢILOR b_i DIN ECUAŢIA (7)

$HClO_4$, mM/l	b_0	b_1	b_2	b_3
0	−1,748	1,049	−1,175	0,007
6,025	−0,359	0,117	−0,042	0,002
12,50	−0,759	0,380	−0,092	0,004
25	−0,183	0,097	−0,020	0,001
30	−0,638	0,427	−0,085	0,003

Valori mici ale cantităţilor de $HClO_4$ adăugate electrolitului de formare au condus la o creştere însemnată a raportului C_α/C_β, faţă de proba-martor.

Variaţia în timpul formării a cantităţilor de PbO şi PbO_2 pentru cantităţi de $HClO_4$ şi $KClO_4$ egale cu 25 mM/l şi, respectiv, 2 mM/l sînt descrise de ecuaţiile:

$$y = \frac{1}{a + bx + cx^2} \quad (8)$$

$$y = \frac{m}{x} + nx + px^2 \quad (9)$$

valorile coeficienţilor fiind date în tabelele 3 şi 4.

Tabelul 3

VALORILE COEFICIENŢILOR DIN ECUAŢIA (8)

Tip de adaos	Fără adaos	$HClO_4$	$KClO_4$
Cantitatea de adaos, mM/l	0	25	2
	$a = -0,0141$ $b = 0,0277$ $c = -0,0007$	$a = 0,0093$ $b = 0,0039$ $c = 0,00014$	$a = 0,01$ $b = 0,03$ $c = 0,002$

Tabelul 4

VALORILE COEFICIENȚILOR DIN ECUAȚIA (9)

Tip de adaos	Fără adaos	$HClO_4$	$KClO_3$
Cantitatea de adaos, mM/l	0	25	2
	$m = -18,228$ $n = 13,934$ $p = -0,525$	$m = 18,232$ $n = 13,192$ $p = -0,517$	$m = -28,27$ $n = 13,752$ $p = -0,537$

Formarea în prezența percloratului de potasiu

Ca și acidul percloric, percloratul de potasiu influențează formarea plăcilor pastate. Rezultatele obținute (pentru PbO și PbO_2 sînt date de ecuațiile 8 și 9) dovedesc faptul că utilizarea $KClO_4$ influențează mai mult rezultatele procesului de formare.

Valorile finale ale conținutului de PbO_2 sînt mai mari în cazul utilizării $KClO_4$. Efectele cele mai favorabile privind atît compoziția chimică, cît și cea cristalografică a mesei active formate s-au obținut pentru adaosuri de 2 mM/l $KClO_4$.

Creșterea cantității de $KClO_4$ peste valoarea menționată nu influențează în mod semnificativ rezultatele procesului de formare.

Concluzii

1. Ionii perclorat influențează formarea masei active pozitive a plăcilor pastate.

2. Rezultatele au dovedit existența unor concentrații optime ale adaosurilor de 25 mM/l pentru $HClO_4$ și 2 mM/l pentru $KClO_4$.

3. Concentrații crescute de ioni perclorat nu îmbunătățesc procesul de formare. Aceasta se datorează faptului că percloratul, înlocuind ionii de sulfat, împiedică reacția de regenerare a reactanților (5).

4. Masa activă formată în prezența ionilor perclorat conține o cantitate sporită de α—PbO_2.

Listă de simboluri

x — timp de formare, h
y — cantitatea, %, din componenții chimici ai masei active pozitive formate;
M — concentrație molară;
a_i, b_i, m, n, p — constante numerice.

Bibliografie

1. PAVLOV, V., PAPAZOV, G. și ILIEV, V. J. Electrochem. Soc., **119**, nr. 1, 1972, p. 8.
2. YARNELL, C. F., J. Electrochem. Soc. **119**, nr. 1, 1972, p. 19.
3. * * * Brevet S.U.A. nr. 2925505, 1975.
4. MATEESCU, A., STERNBERG, S., DOBOS, C. și COMĂNESCU, E., Rev. Chim. (București) **34**, nr. 8. 1983, p. 732.
5. HAMPSON, N. și LAZARIDES, C. J. Power Sources, nr. 7, 1981, p. 181.
6. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. și APĂTEANU, L., Electrochemica Acta, **32**, nr. 2, 1987, p. 349.
7. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. și APĂTEANU, L., 37 — th Meeting, International Society of Electrochemistry Vilnius, U.R.S.S. 1986, Extended Abstract, IV. p. 249.
8. GARCHE, J. DORING, H. și WIESSENER, K., 37 — th Meeting International Society of Electrochemistry. Vilnius, U.R.S.S., 1986, Extended Abstract, IV. p. 191.
9. MATEESCU, A., Teză de doctorat, Inst. Politehnic—București, 1986.

Intrat în redacție: 22.VI.1988

recenzii

M. D. NICU: **Biotehnologia și bioingineria.** Colecția „Știința pentru toți", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 101 pag.

În ultimele patru decenii, biotehnologia, alături de informatică, a luat un avînt deosebit, implicîndu-se tot mai mult în direcția cercetării și dezvoltării industriale pe scară mondială. În ultimii ani, în majoritatea statelor lumii, acestei discipline i se acordă, o atenție prioritară, existînd, la nivel internațional și național, programe de cercetare și dezvoltare.

După o scurtă introducere, autorul trece în revistă etapele mai importante ale dezvoltării biotehnologiei, ca o nouă ramură a industriei, precizîndu-se că, în prezent, produsele noi biotehnologice interesează în mod deosebit sectorul medico-sanitar și cel alimentar, sectoare prioritare legate de ecologia umană, animală și vegetală. Legat de aceasta, se dezvoltă, în continuare, conceptul sistemic în dinamica biomedicală și biotehnologică.

Un loc aparte îl ocupă în lucrare noțiunile legate de sistemele inteligente în biotehnologie și modelarea biosistemelor în contextul dezvoltării cercetării fundamentale biomedicale. În acest context, autorul propune un model de prognoză în biotehnologie bazat pe metoda Delphy. Bazat pe o definiție a biotehnologiei dată de Eugen Niculescu-Mizil, se dezvoltă un concept asupra modelului de ansamblu al bioingineriei și a implicațiilor biociberneticii și bionicii în prezent și viitor. Un spațiu distinct din lucrare este rezervat unor aspecte legate de dotarea cu aparatură medicală și de utilizarea biomaterialelor în practica medicală.

Recunoașterea formelor și inteligența artificială formează subiectul unui alt capitol, în care se arată că acestea sînt domenii de interes, primordial, studiate în beneficiul biotehnologiei, cu importante aspecte aplicative, mai ales, în medicină, și care contribuie în mod dinamic la dezvoltarea unor ramuri industriale și a unor programe de comandă. În lucrare sînt discutate posibilitățile și limitele inteligenței artificiale și utilizarea calculatorului personal în cercetarea biomedicală. Se prezintă de asemenea, relațiile dintre cercetarea universitară și industria biotehnologică.

Lucrarea se încheie cu un capitol care se referă la interesul social al bioștiințelor. Lucrarea, prin conținut și tematică, se adresează biochimiștilor, biofizicienilor, geneticienilor, chimiștilor, cît și altor categorii de specialiști, care vor să cunoască unele date în legătură cu preocupările din domeniul biotehnologiei și al bioingineriei.

C.-A. COCIAȘU

PETRU BODOGA
CONSTANTIN MĂRUȚOIU

Topiturile organice—un nou tip de fază mobilă pentru cromatografia pe strat subțire

I. Prezentare și domenii de aplicare

C.Z.: 547.544

În lucrare se prezintă locul topiturilor organice între developanții cunoscuți, calculul parametrilor de migrare, domeniile de folosire și avantajele acestui nou tip de fază mobilă.

The paper deals with the place of the organic melts among the known developers, with the calculation of the migration parameters, with the application domains and the advantages of this new kind of mobile phase.

В работе описано место органических расплавов в ряду известных проявителей, расчёт параметров миграции, области применения и преимущества этого нового типа подвижной фазы.

Față de numărul restrîns de faze staționare, fazele mobile (eluanții, developanții) sînt de o varietate mult mai mare. Drept fază mobilă se utilizează o multitudine de solvenți sau de amestecuri ale acestora. Numărul fazelor mobile sporește, dacă se ține cont de faptul că, prin modificarea neesențială a proporțiilor solvenților din amestec, se ajunge la rezultate diferite privind separarea componentelor din proba analizată.

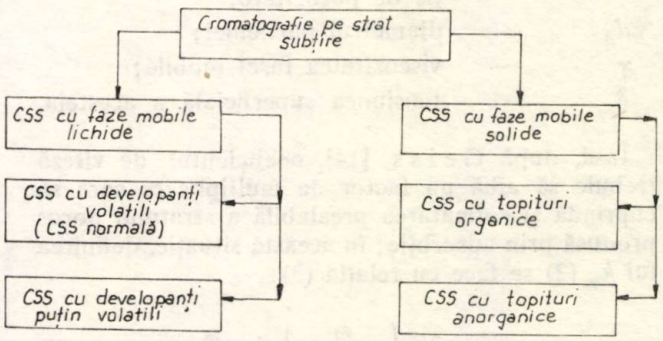
Apariția unor noi tipuri de faze mobile sporește și mai mult această diversitate.

Fazele mobile se folosesc în mod obișnuit la temperatura ambiantă.

Pînă la începutul actualului deceniu au fost rare cazurile în care separarea în cromatografia pe strat subțire (CSS) se realiza cu gradient de temperatură, și atunci nu se depășeau valori cuprinse între 50—80°C [1, 2]. Această limitare se datorește solvenților cu punct de fierbere moderat (50—150°C), care predomină componența developanților obișnuiți [3—6]. Din cauza punctului de fierbere relativ scăzut, la ridicarea temperaturii peste o anumită limită se petrece o creștere bruscă a presiunii de vapori, cu consecințe negative asupra procesului de separare.

În unele lucrări mai vechi [7—9] era semnalată întrebuințarea unor faze mobile aflate în stare solidă la temperatura ambiantă. Acestea erau constituite din amestecuri eutectice de săruri alcaline, care prin încălzire, peste punctul de topire, asigurau separarea unor ioni anorganici.

Folosirea, în acest scop, a unor solvenți organici, solizi, nevolatili, avînd un punct de fierbere ridicat, a deschis o nouă cale de cercetare în domeniul fazelor mobile. Datorită compoziției, acestea au primit denumirea de „topituri organice" [10, 11]. Prin cumularea datelor generale asupra fazelor mobile ale CSS, acestea se pot sistematiza conform schemei:



Se înțelege de la sine că fazele mobile normale au cea mai largă utilizare, urmînd apoi celelalte categorii de faze mobile.

Cîteva aspecte orientative referitor la fazele mobile ale CSS au fost reunite în tabelul 1.

1. Calculul parametrilor de migrare

Condițiile specifice ale utilizării în CSS a topiturilor organice au impus necesitatea revederii ecuației generale de calcul a vitezei de migrare (1), propusă încă din anul 1960 de Giddings [12]:

$$z^2 = k_v \cdot t \qquad (1)$$

în care:

z este distanța de la sursa de eluant la frontul acestuia;
k_v — coeficientul de viteză;
t — timpul de rezoluție.

Dr. ing. PETRU BODOGA, Institutul de Cercetări și Inginerie Tehnologică — București.
Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Tabelul 1

COMPONENȚA ȘI UTILIZĂRILE FAZELOR MOBILE ALE CSS

Tipul fazei mobile	Componență	Domenii de utilizare	Procedeu de separare	Temperatura optimă de lucru, °C.
Normală	solvenți volatili p.f.< 150°C	separări de compuși organici și anorganici	cromatografie de repartiție, adsorbție, schimb ionic, fază inversă	<50
Puțin volatilă	solvenți organici, puțin volatili, lichizi la temperatura ambiantă	separări de compuși organici	cromatografie de adsorbție sau de repartiție	25—28
Topitură organică	solvenți organici nevolatili, solizi	separări de compuși organici	cromatografie de adsorbție sau de repartiție	100—180
Topitură alcalină	săruri anorganice	separări de ioni anorganici	schimb ionic	peste 160

În noile condiții, G u o c h o n și S i o u f f i [13] au stabilit o serie de factori care influențează coeficientul de viteză, factori care trebuie luați în considerare și în cazul topiturilor organice, rezultînd, în final, expresia:

$$k_v = 2 \cdot k_0 \cdot d_p \cdot \gamma/\delta \qquad (2)$$

unde:

k_0 reprezintă permeabilitatea specifică ca o funcție de porozitate;
d_p — diametrul particulei;
γ — viscozitatea fazei mobile;
δ — tensiunea superficială a acesteia.

Însă, după G e i s s [14], coeficientul de viteză trebuie să aibă un factor de multiplicare care să cuprindă și colmatarea prealabilă a stratului poros produsă prin adsorbție; în această situație, definirea lui k_v (2) se face cu relația (3):

$$k_v = 2k_0^0 \left(\frac{e_T}{e_T - e_v} \right) \cdot d_p \cdot \gamma/\delta \qquad (3)$$

în care:

k_0^0 este o constantă determinată de mărimea porilor interiori ai particulelor și de densitatea de compactare a stratului;
e_T — porozitatea totală (raportul dintre volumul total disponibil pentru faza mobilă și volumul total al stratului subțire);
e_v — porozitatea colmatată (raportul dintre volumul de lichid adsorbit și volumul stratului subțire).

La temperaturi între 100 și 180°C, considerate optime pentru separări adecvate de compuși organici, constanta k_0^0 (cu valori în jurul a 4.10^{-3}) poate constitui baza de calcul pentru permeabilitatea specifică k_0, conform relației:

$$k_0 = k_0^0 \left(\frac{e_T}{e_T - e_v} \right) \qquad (4)$$

În tabelul 2 sînt reprezentați principalii parametri de calcul al vitezei de migrare pentru substanțele cu cele mai dese întrebuințări din componența topiturilor organice: tetradecanolul, hexadecanolul și octadecanolul.

Tabelul 2

PARAMETRII DE CALCUL AL VITEZEI DE MIGRARE

Faza mobilă	Temperatură, °C	$\gamma/\delta \cdot 10^{-3}$, cm/s	$k_{v_2} \cdot 10^{-3}$, cm²/s	$k_0 \cdot 10^3$
Tetradecanol	100	1,13	1,10	4,42
	120	1,63	1,45	4,04
	140	2,32	2,00	3,92
	160	3,13	2,75	3,99
Hexadecanol	100	0,91	0,94	4,69
	120	1,38	1,21	3,99
	140	2,00	1,75	3,98
	160	2,60	2,27	3,97
	180	3,27	2,88	4,00
Octadecanol	120	1,16	1,05	4,13
	140	1,60	1,41	4,01
	160	1,98	1,75	4,02

Calculele teoretice efectuate de autori și confirmate experimental (rezultatele experimentale vor fi prezentate în partea a II-a a articolului), sprijină observația lui B e r e z k i n și B o l o t o v [15] că ridicarea temperaturii peste limitele considerate optime (100 și 140°C) nu aduce o creștere spectaculoasă a vitezei de migrare (fig. 1).

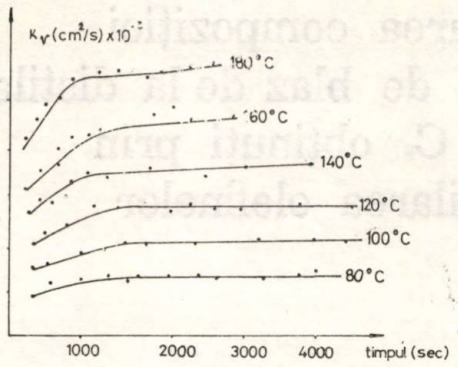


Fig. 1. Variaţia coeficientului de viteză în funcţie de timp pentru hexadecanol.

2. Avantajele folosirii topiturilor organice ca faze mobile şi domenii de utilizare

Dacă posibilităţile oferite de fazele mobile volatile au fost aprofundate şi s-au elaborat şi modele matematice de predicţie a efectelor utilizării unui amestec de solvenţi volatili [16], comportarea la diverse separări şi domeniile de utilizare a topiturilor organice sînt încă în studiu. Ele încep să fie din ce în ce mai mult întrebuinţate în practică, după ce, iniţial, au fost privite ca o curiozitate [17].

Unele trăsături şi avantaje ale folosirii topiturilor organice pot fi sistematizate după cum urmează:

1. Cîmp larg de utilizare la separarea substanţelor cu o solubilitate scăzută, de exemplu: alcaloizi, droguri (cocaină, haşiş, LSD), erbicide, defoliante (2,4—D; 2,4,5-T), insecticide (aldrin, malation etc.) ş.a. Aceste substanţe, la temperatură mare de developare (100—180°C), sînt antrenate de faza mobilă şi separate, cu destulă uşurinţă, în zone distincte [10].

2. Parametrii de separare se îmbunătăţesc foarte mult: valoarea R_f este reproductibilă şi datorită reducerii influenţei fazei gazoase, care, aşa cum se petrece în CSS convenţională, pentru o bună separare, trebuie să satureze camera cromatografică [17].

3. Separarea este facilitată şi datorită prezenţei unui gradient de temperatură, care acţionează ca un factor de optimizare exponenţială a procesului cromatografic [18].

4. După separare, spoturile rămîn fixate un timp mai mare decît în CSS convenţională, din cauza solidificării fazei mobile. În acest fel, se împiedică reacţiile de degradare a spoturilor, reacţii ce au loc în mod obişnuit pe cromatogramele expuse la acţiunea agenţilor exteriori [19].

5. Datorită temperaturii de lucru, activarea [20] plăcilor cromatografice nu mai este necesară. Din cauza presiunii de vapori foarte mici a componentelor topiturii organice, nu se mai produce adsorbţia vaporilor de substanţă organică, în consecinţă, nu se mai manifestă fenomenul perturbator „de perete" descris pentru prima oară de S t a h l [1].

6. Fiind solide, fazele mobile de acest tip nu impun condiţii speciale de păstrare şi nici nu-şi modifică în timp proprietăţile fizico-chimice.

Bibliografie

1. STAHL, E., Chem. Ing.-Tech. **36**, 1964, p. 941.
2. ZLATKIS, A. şi KAISER, E. „High Performance Thin Layer Chromatography", Elsevier, Amsterdam, 1976.
3. LITEANU, C., GOCAN, S., HODIŞAN, T. şi NEACŞU, H., „Cromatografia de lichide ", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974.
4. PELLONI-TAMAŞ, V. şi JOHAN, F., „Cromatografia în strat subţire", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971.
5. PERRY, G. S., AMOS, R. şi BREWER P., „Practical Liquid Chromatography", Plennum Press, New-York-London, 1972.
6. KIRCHNER, J. C., „Thin Layer Chromatography" 2nd Ed., Wiley Interscience Publication New-York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1978.
7. DRUDING, L., Anal. Chem. **35**, 1963, p. 1 844.
8. ALBERTI, G. şi GRASSINI, G., J. Chromatogr. **4**, 1958, p. 425.
9. ABBE, S. şi DRUDING, L., Sep. Sci. **4**, 1969, p. 224.
10. SZÉKELY, G. şi BAUMGARTNER, P., J. Chromatogr., **186**, 1979, p. 575.
11. BEREZKIN, G. V. şi BOLOTOV, L. S., J.H.R.C. and C.C. **4**, 1981, p. 398.
12. ROUFF, A. L., STEWART, G. H., KYN SHIN, H. şi GIDDINGS, J. C, Kolloid Z., **173**, 1960, p. 14.
13. GUIOCHON, A., şi SIOUFFI, A., J. Chromatogr. Sci. **16**, 1978, p. 598.
14. GEISS, F., „Parameter der Dünnschicht chromatography", Verlag Vieweg, Braunschweig, 1972.
15. BEREZKIN, V. G. şi BOLOTOV, L. S., Kontakte (Merck), nr. 3, **1985**, p. 22.
16. JARONIEC, M. şi OSCIK, J., J.H.R.C. and C.C., **5**, 1982, p. 3.
17. BEREZKIN, V. G. şi BOLOTOV, L.S., Kontakte (Merck) nr. 3, **1982**, p. 9.
18. BEREZKIN, V. G. şi BOLOTOV, L. S., J.H.R.C. and C.C., **6**, 1982, p. 203.
19. BEREZKIN, V. G. şi BOLOTOV, L. S., „Proceedings of the Second Instrumental High Performance Thin-Layer Chromatography", Ed. R. E. Kaiser, Interlaken, **1982**, p. 174.
20. TRAPPE, W., Biochem. Z., **305**, 1940, p. 150.

Intrat în redacţie: 22.III.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A 4,4'-DIAMINOBENZANILIDEI

Brevet R.S.R. nr. 93342

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a 4,4'-diaminobenzanilidei, intermediar utilizat pentru obţinerea unor coloranţi pentru fibre celulozice.

Conform procedeului descris, 4,4'-diaminobenzanilida se obţine prin reducerea 4,4'-dinitrobenzanilidei cu fontă şi acid clorhidric. Reducerea se efectuează cu pilitură de fontă cenuşie, în raport, în greutate, nitroderivat/Fe de 1 : 1,3, în prezenţă de $FeCl_2$ sau $Fe(CH_3COO)_2$, timp de 12—16 h, la 95—98°C; se extrage din şlam cu apă fierbinte 4,4'-diaminobenzanilida, după precipitarea sărurilor de fier, şi se precipită din soluţia apoasă fierbinte, avînd circa 1,5% diamină bază liberă, sulfatul prin adaos de soluţie de acid sulfuric 30%, la $pH = 1-1,5$.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se evită reducerea selectivă la aminonitroderivat care se realizează cu sulfuri alcaline, procedeu care prezintă pericol ridicat de intoxicaţie şi de poluare a mediului ambiant;

— permite obţinerea unui produs de calitate cu randamente superioare.

Dosar. nr. 121432
Data înregistrării 27.12.85
Data publicării· 30.04.88
Int. Cl⁴: C07C103/22

Solicitant: Centrul de Chimie, Timişoara
Titular: Întreprinderea de Coloranţi „Colorom" — Codlea, judeţul Braşov.

CORINA FLORIŢA
ROSANA MĂTIEŞ
ŞERBAN FLORIŢA
MARIUS MĂTIEŞ
TIBERIU VILICS
NICOLAE PROŞTEANU
IOAN HAVRINCEA
MIRCEA MRACEC

Determinarea compoziţiei extrasului de blaz de la distilarea alcoolilor C_8 obţinuţi prin hidroformilarea olefinelor

C.Z.: 543.062:547.268

S-a studiat compoziţia extrasului de blaz de la distilarea alcoolilor C_8 obţinuţi prin hidroformilarea olefinelor. Utilizînd diverse metode de analiză: chimice, spectroscopie în IR, RMN, analize gaz-cromatografice etc., s-a stabilit compoziţia reziduului.

The composition of the distillation still extract of C_8 alcohols by olefine hydroformylation has been studied. By various methods of analysis: chemical, IR and RMN spectroscopy, gas chromatography a.s.o. the waste composition has been determined.

Изучался состав кубового экстракта от перегонки спиртов C_8, полученных гидроформилированием олефинов. С использованием различных методов анализа: химических, спектроскопических ИК и ЯМР, газхроматографических и т.д., был установлен состав остатка.

Prin hidroformilarea olefinelor (procedeul oxoaldol) la presiune înaltă pe catalizatori de cobalt se obţin alcooli C_8. Reziduul a cărui valorificare face obiectul prezentei lucrări se referă la extrasul de blaz de la distilarea alcoolilor C_8.

În vederea stabilirii compoziţiei reziduului, s-a studiat literatura de specialitate privind analiza alcoolilor şi esterilor ca atare, sau a produselor obţinute prin hidroliza acestora.

Alcoolii şi acizii obţinuţi prin hidroliza esterilor şi poliesterilor se separă şi se identifică prin diferite metode fizico-chimice, cum ar fi: spectroscopie în IR [1,2], analize de RMN [3, 4], analize gaz-cromatografice [5—10], cromatografie pe hîrtie [11] şi în strat subţire.

Scindarea esterilor se poate face prin hidroliză acidă [5] sau bazică [6—9,19]. Separarea produselor obţinute în urma hidrolizei se realizează pe schimbători de ioni [9—13], distilare fracţionată [7] sau extracţie [14]. Alcoolii se analizează gaz-cromatografic ca trimetilsilil derivaţi [15], sau sub formă acetilată [16, 17], iar acizii carboxilici sub formă de esteri metilici [16], 2-cloretilesteri [17] sau ca trimetilsilil derivaţi [18].

La analiza gaz-cromatografică a alcoolilor se utilizează o mare varietate de faze staţionare [20—29].

Pentru alcoolii inferiori C_1—C_4, în literatura de specialitate există un volum mare de informaţii privind datele de retenţie, pe cînd pentru alcoolii $+C_8$, în special ramificaţi, datele găsite au fost puţine [30, 31].

Ing. CORINA FLORIŢA, ing. ROSANA MĂTIEŞ, ing. ŞERBAN FLORIŢA, dr. ing. MARIUS MĂTIEŞ, ing. TIBERIU VILICS, chim. NICOLAE PROŞTEANU, ing. IOAN HAVRINCEA şi dr. chim. MIRCEA MRACEC, ICECHIM. Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice. Laborator de Cercetare — Timişoara.

Acizii carboxilici se analizează gaz-cromatografic ca atare (acizi liberi) sau sub formă de esteri.

În general, metodele de esterificare în vederea cromatografierii utilizează o serie de reactivi: diazometan [32], metanol — acid clorhidric cu microsublimare [33], metanol — acid clorhidric pe răşini schimbătoare de ioni [34] şi metanol — BF_3 [35]. Se alege metoda de esterificare în funcţie de scopul urmărit şi, mai ales, în funcţie de natura amestecului de acizi care se analizează.

Deoarece analiza acizilor graşi ridică unele probleme, în special, în cazul analizei cantitative, mulţi autori au dezvoltat metode de analiză gaz-cromatografică a acizilor liberi [36—41]. Se indică în acest caz barbotarea gazului portant prin acid formic. Acidul formic nu dă răspuns la detectorul de ionizare în flacără, deoareee constanta de disociere a acidului este mai mare decît a oricărui acid simplu monocarboxilic acidul formic se leagă puternic de centrii de absorbţie, prevenind absorbţia acizilor graşi C_4—C_6 cînd sînt injectaţi [36].

Se utilizează o mare varietate de faze staţionare [37—41].

Pe baza datelor experimentale corelate cu datele din literatură, s-a studiat compoziţia reziduului de la distilarea alcoolilor C_8.

Partea experimentală

În vederea determinării compoziţiei reziduului s-au prelevat probe din instalaţia industrială pe o perioadă de cîţiva ani.

În prima etapă s-au efectuat analize chimice: indice de aciditate, indice de saponificare şi indice de hidroxil. Din datele analizei chimice rezultă că reziduul este bogat în alcooli, I_{OH} = 240 mg KOH/g;

conţine, de asemenea, o cantitate mică de esteri, I_S = 40 mg KOH/s (fig. 1).

S-a procedat în continuare la analiza gaz-cromatografică a reziduului, utilizînd un aparat tip Chromatron GCHF 18.3—4 echipat cu detector de conductibilitate termică. Analizele s-au efectuat pe mai multe tipuri de coloane cu polaritate diferită. Cele mai bune separări s-au obţinut pe o fază staţionară, amestec 5% polifenileter + 1%. Carbowax 20 M.

Condiţiile de cromatografiere, precum şi cromatograma reziduului se prezintă în figura 1.

Identificarea componenţilor a ridicat probleme deosebite.

S-a încercat identificarea alcoolilor cu ajutorul etaloanelor cromatografice disponibile de alcooli.

S-a identificat astfel componentul *1* ca 2-etilhexanol, (fig. 1). S-au injectat apoi etaloane de alcooli liniari: C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}. Picurile componenţilor din reziduu situîndu-se intercalate faţă de picurile alcoolilor liniari (etalon) s-a tras concluzia că alcoolii din reziduu sînt ramificaţi, ceea ce de fapt concordă cu structura alcoolilor rezultaţi prin hidroformilarea olefinelor.

Pentru stabilirea componenţilor alcoolici şi esterici din reziduu, acesta a fost supus unei hidrolize bazice. Etapele hidrolizei şi prelucrarea probelor sînt prezentate în figura 2.

S-au analizat cele trei straturi organice rezultate în urma hidrolizei.

În stratul organic *1*, care cuprinde alcoolii iniţiali existenţi în extrasul de blaz şi alcoolii rezultaţi în urma hidrolizei, faţă de proba nehidrolizată, indicele de saponificare scade de la 40 la 0 mg KOH/g, în timp ce indicele de hidroxil creşte de la 240 la 300 mg KOH/g.

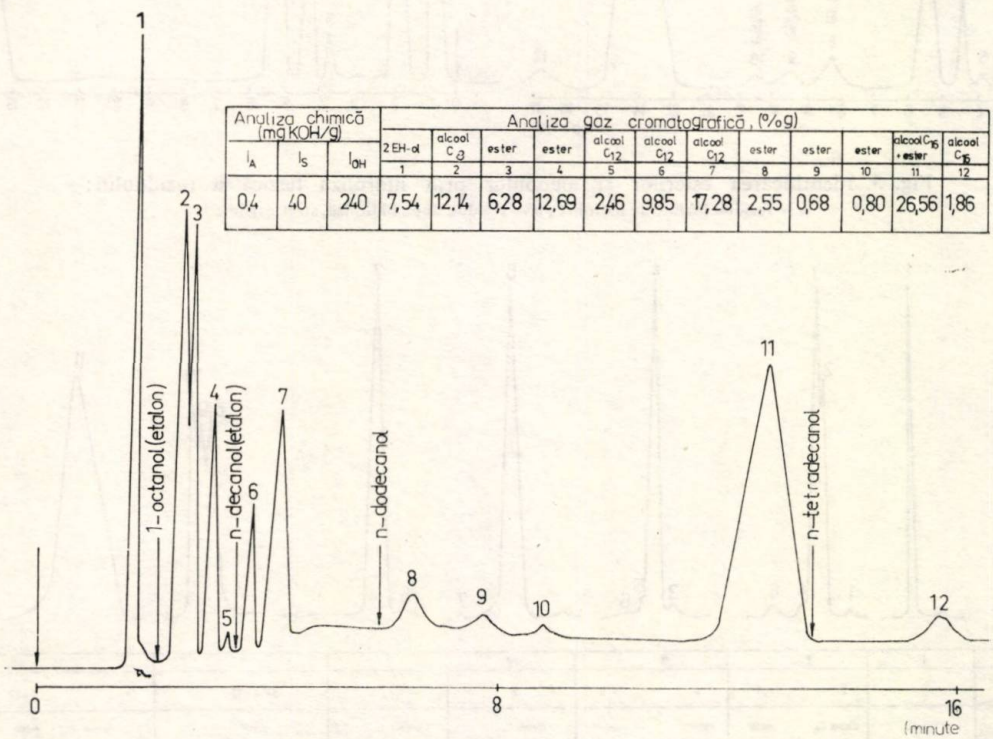
Cromatogramele comparative (fig. 3) ale reziduului înainte şi după hidroliză (strat organic *1*) pun în evidenţă ca esteri componenţii: 3, 4, 8, 9, 10, 11, care dispar în urma hidrolizei, restul componenţilor care cresc sau rămîn neschimbaţi putînd fi consideraţi alcooli sau alte substanţe.

Analiza chimică şi gaz-cromatografică a stratului organic *2* pune în evidenţă acidul *n*-butiric şi 2-etilhexanoic (cu preponderenţă), iar în stratul *3* se identifică acidul *n*-butiric, deci se deduce că reziduul conţine cantităţi mici de esteri ai acizilor *n*-butiric şi 2-etilhexanoic, cu alcoolii prezenţi în acest reziduu.

În scopul obţinerii unor date suplimentare, s-a efectuat analiza gaz-cromatografică preparativă utilizîndu-se o coloană cu lungimea de 2 m, cu diametrul interior de 10 mm, umplută cu acelaşi tip de umplutură ca şi coloana obişnuită. Analiza s-a efectuat în următoarele condiţii: detector de ionizare în flacără, temperatura coloanei 170°C, debitul de gaz portant (azot) 200 ml/min. S-au obţinut şapte fracţiuni de puritate acceptabilă pentru identificarea componentului majoritar (fig. 4).

S-au efectuat, de asemenea, analize de RMN ale celor şapte fracţiuni pe un aparat tip BS 467 de 60 MHz al firmei Tesla (R. S. Cehoslovacă) utilizîndu-se drept solvent acetona deuterată d_6, iar ca standard intern, hexametilendisiloxan. Rezultatele sînt prezentate în figura 4.

Analizele în IR au fost înregistrate pe un aparat tip SPECORD IR-75 al firmei VEB Carl Zeiss Jena (R.D.G.). Probele au fost pregătite sub formă



Analiza chimică (mg KOH/g)			Analiza gaz cromatografică, (%g)											
I_A	I_S	I_{OH}	2 EH-ol	alcool C_8	ester	ester	alcool C_{12}	alcool C_{12}	alcool C_{12}	ester	ester	ester	alcool C_{16} + ester	alcool C_{16}
1			2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,4	40	240	7,54	12,14	6,28	12,69	2,46	9,85	17,28	2,55	0,68	0,80	26,56	1,86

Fig. 1. Analiza chimică şi gaz-cromatografică a reziduului. Analiza gaz-cromatografică: coloană inox, L = 2 m, d_i = = 3,5 mm 5% polifenileter + 1% Carbowax 20 M/Chromosorb G/AW-DMCS (80/100 mesh), T coloană = 200°C, debit gaz portant (H_2) = 50 ml/min, curent în punte = 160 mA, detector de conductibilitate termică.

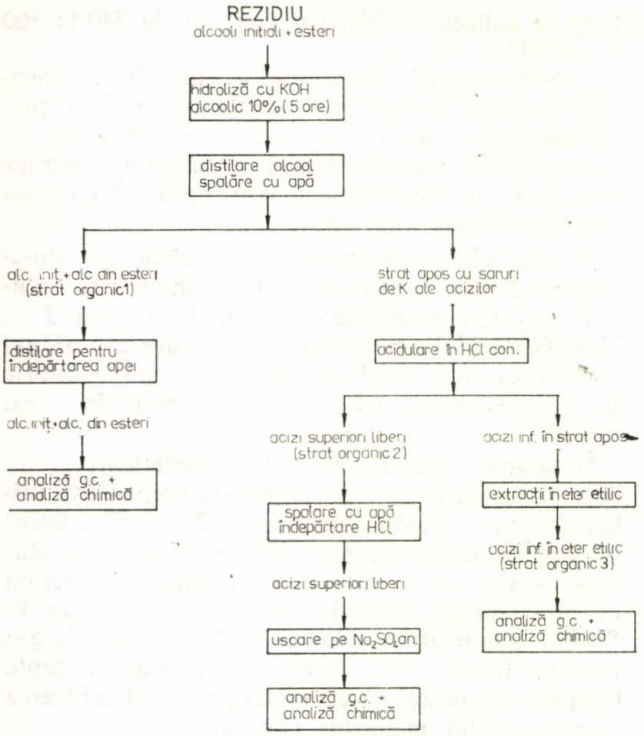


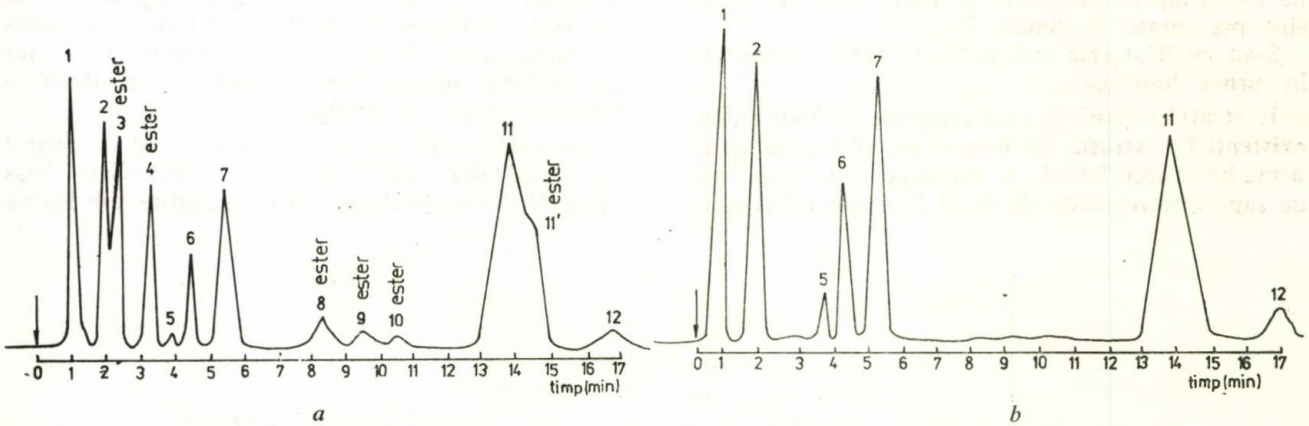
Fig. 2. Schema hidrolizei bazice.

de film între ferestre de NaCl. Rezultatele sînt prezentate în figura 4. Cele mai ilustrative spectre sînt prezentate în figurile 5—7. Spectrele IR şi RMN au fost interpretate cu ajutorul datelor din literatură.

De asemenea, s-a efectuat distilarea sub vid (presiune remanentă 25 mbar) a reziduului pe o coloană de sticlă cu talere din sită din oţel inoxidabil. S-au obţinut şapte fracţiuni care au fost analizate chimic.

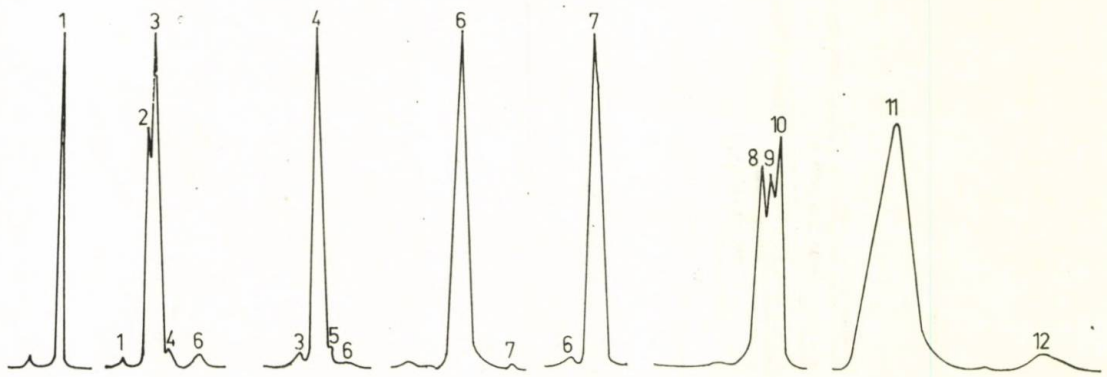
Prin corelarea şi interpretarea datelor de hidroliză, spectroscopie în IR, RMN cu unele date ale analizei chimice a fracţiunilor separate prin distilare (calcularea masei moleculare a alcoolului din indicele de hidroxil), se pot aprecia natura componenţilor (fig. 4) şi concentraţia lor (fig. 1).

Astfel reziduul conţine: 2-etilhexanol, alcooli C_8 ramificaţi, alcooli C_{12}—C_{16} ramificaţi, esteri ai acizilor *n*-butiric şi 2-etilhexanoic cu aceşti alcooli şi eteri ciclici (pirani).



a *b*

Fig. 3. Identificarea esterilor şi alcoolilor prin hidroliza bazică a reziduului:
a — reziduu înainte de hidroliză; *b* — reziduu după hidroliză, strat organic 1.



FRACȚIA	I	II	III	IV	V	VI	VII
METODA DE IDENTIFICARE / COMPONENT	1	2 3	4 5	6	7	8 + 9 + 10	11 + 12
HIDROLIZĂ + DISTILARE FRACȚIONATĂ	2 EH ol	alcool C_8 ester	ester alcool	alcool C_{12}	alcool C_{12}	esteri	alcooli C_{16} + esteri
I.R. ; R.M.N.	2 EH ol	alcool + ester + eter	ester ramif. alc. ramif.	alcool ramificat	alcool ramificat	esteri ramificați	alcooli ramificați + esteri

Fig. 4. Caracteristicile fracţiunilor separate prin analiză gaz-cromatografică preparativă.

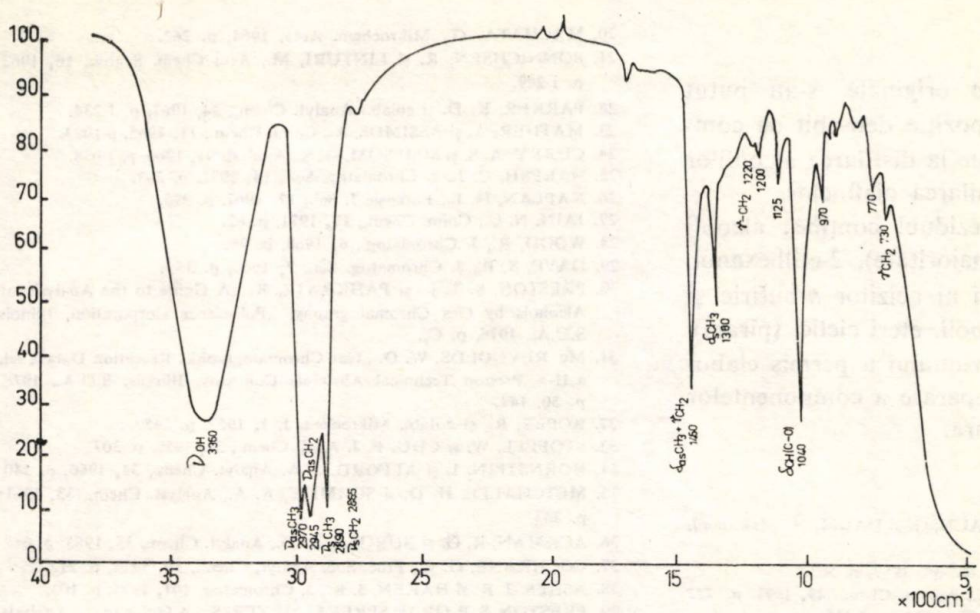


Fig. 5. Spectrul în IR al fracțiunii I (identic cu spectrul 2-etilhexanolului).

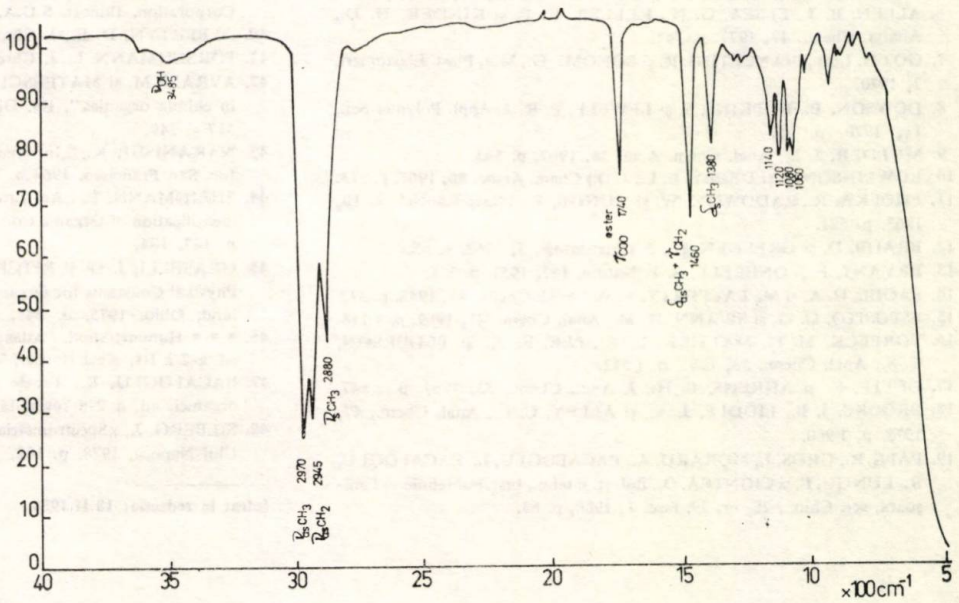


Fig. 6. Spectrul IR al fracțiunii III — ester ramificat.

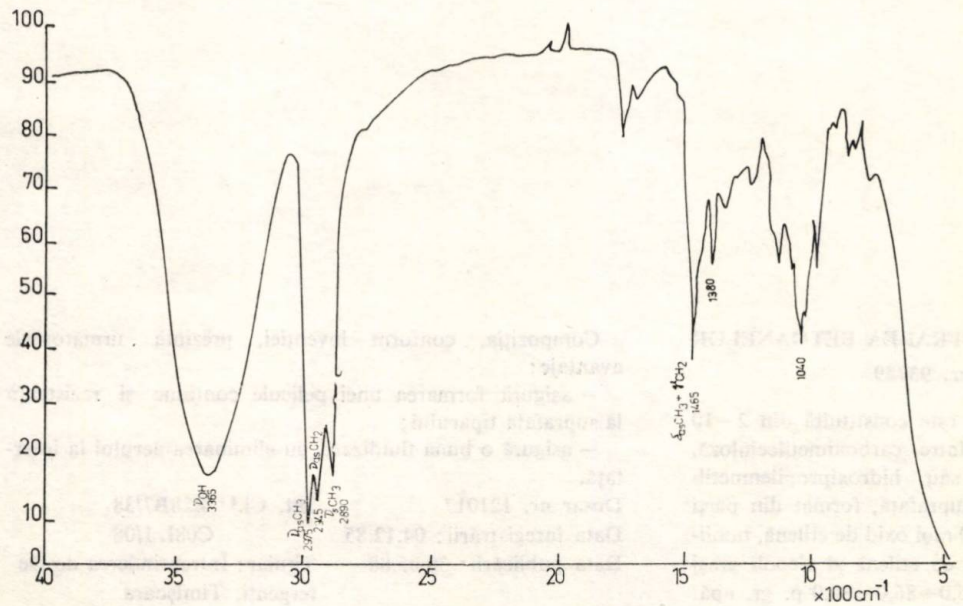


Fig. 7. Spectrul în IR al fracțiunii V — alcool ramificat.

Concluzii

Utilizînd o metodologie originală, s-au putut face aprecieri privind compoziţia deosebit de complexă a extrasului de blaz de la distilarea alcoolilor C_8 obţinuţi prin hidroformilarea olefinelor.

Astfel, s-a stabilit că reziduul conţine: alcooli ramificaţi C_{12}—C_{16} (în majoritate), 2-etilhexanol, alcooli C_8 ramificaţi, esteri ai acizilor *n*-butiric şi 2-etilhexanoic cu aceşti alcooli, eteri ciclici (pirani).

Stabilirea compoziţiei reziduului a permis elaborarea unor tehnologii de separare a componentelor şi valorificarea lor superioară.

Bibliografie

1. MERTEN, R., LAUERER, D., BRAUN, G. şi DAUM, N., Makromol. Chem., 101, 1987, p. 337.
2. MULDER, J. L., Analyt. Chim. Acta., **38**, 1967, p. 563.
3. JEAGER, F. W. şi BECKER, J. W., Analyt. Chem., **49**, 1971, p. 722
4. CHOKKI, Y, Makromol. Chem., **175**, 1974, p. 3 425.
5. MLEJNEK, O. şi CNECCOVA, L., J. Chromatog., **94**, 1974, p. 135.
6. ALLEN, B. J., ELSEA, G. N., KELLER, K. P. şi KINDER, H. D., Analyt. Chem., **49**, 1977, p. 741.
7. GOTTI, I. Li., PIANCETINI, R. şi BONOMI, G., Mat. Plast. Elastomeri, **2**, 1970.
8. DOWSON, B., HOPKINS, S. şi LEWELL, P. R. J. Appl. Polymer Sci., **11**, 1970, p. 35.
9. MULDER, J. L., Anal. Chem. Acta, **38**, 1967, p. 563.
10. ROWLINSON, J. şi DEELY, E. L., J. Oil Chem. Assoc. **50**, 1967, p. 373.
11. FIJOLKA, R., RADOWITZ, W. şi RUNGE, F., Plaste Kautschuk, **10**, 1963, p. 521.
12. BRAUB, D. şi GREENEN, H., J. Chromatog., **7**, 1962, p. 65.
13. BRYANT, F. şi ONERELL, B. T. Nature, **167**, 1951, p. 361.
14. PAGEL, H. A. şi Mc LAFFERTY, F. W., Anal. Chem., **20**, 1948, p. 272.
15. ESPOSITO, G. G. şi SWANN, H. M., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1 118.
16. VORBECK, M. L., MATTICK, L. R., LEE, F. A. şi PEDERSON, C. S., Anal. Chem., **33**, 1961, p. 1 512.
17. OETTE, K. şi AHRENS, E. H., J. Anal. Chem., **33**, 1961, p. 1 847.
18. BROOKS, J. B., LIDDLE, J. A., şi ALLEY, C. C., Anal. Chem., **47**, 1975, p. 1 960.
19. PAPE, R., GROS, I., MORARU, A., BACALOGLU, I., BACALOGLU, R., LUNGU, E. şi CIONTEA, O., Bul. şt. şi tehn., Inst. Politehnic —Timişoara, ser. Chim., **25**, nr. 39, fasc. **1**, 1980, p. 63.
20. MACHATA, G., Mikrochem. Acta, 1964, p. 262.
21. BONNICHSEN, R. şi LINTURI, M., Acta Chem. Scand., **16**, 1962, p. 1 289.
22. PARKER, K. D. şi colab., Analyt. Chem., **34**, 1962, p. 1 234.
23. MATHER, A. şi ASSIMOS, A., Chim. Chem., **11**, 1965, p.1023.
24. CURRY, A. S. şi SIMPSOM, G. S., Analyst. **91**, 1966, p. 1 088.
25. NARESH, C. J., J. Chromatog. Sci., **14**, 1972, p. 263.
26. KAPLAN, H. L., Forensic J. Sci., **12**, 1967, p. 295.
27. JAIN, N. C., Chim. Chem., **17**, 1971, p. 82.
28. WOOD, R., J. Chromatog., **6**, 1968, p. 94.
29. DAVE, S. B., J. Chromatog. Sci., **7**, 1969, p. 389.
30. PRESTON, S. T. jr. şi PAHKRATZ, R. „A Guide to the Analysis of Alcohols by Gas Chromatography, „Poliscience Corporation, Illinois S.U.A., 1976, p. C_2.
31. Mc REYNOLDS, W. O. „Gas Chromatographic. Retention Data", ed. a II-a, Preston Technical Abstracts Company, Illinois, S.U.A., 1978, p. 50, 144.
32. ROPER, R., şi colab., Mikrochen. J. **1**, 1957, p. 245.
33. STOFFEL, W. şi CHU, F. J. Anal. Chem., **31**, 1959, p. 307.
34. HORNSTEIN, I. şi ALFORD, J. A. Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 540.
35. METCHALFE, H. D. şi SCHMITZ, A. A., Analyst. Chem., **33**, 1961, p. 363.
36. ACKMAN, R. G. şi BURGER, R. D., Analyt. Chem., **35**, 1963, p. 647
37. COCHRANE, G. C., Proc. Soc. Analyt, Chem., **10**, 1973, p. 212.
38. ASHES, J. R. şi HAKEN, J. K., J. Chromatog, **101**, 1974, p. 103.
39. PRESTON, S. P. (JR.) şi SPREKELMEYER, S. „A Guide to the Analysis of Fatty Acids and their Esters by Gas Chromatography", Polyscience Corporation, Illinois, S.U.A., 1971, p. A_{33}.
40. ALBERTYN, D. E., J. Chromatog. **247**, 1982, p. 47.
41. PÖRSCHMANN J., J. Chromatog., **241**, 1982, p. 73.
42. AVRAM, M. şi MATEESCU, G., „Spectroscopia în infraroşu, Aplicaţi în chimia organică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1966, p. 317 şi 349.
43. NAKANISHI, K., „Infrared Adsorption Spectroscopy", Holden Day, Inc. San Francisco, 1964 p. 30, 52.
44. SHEINMANN, F. „An Introduction to Spectroscopie Methods for the identification of Organic Compounds", **I**, Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 183, 184.
45. GRASELLI, J. G. şi RITCHEY, W. M., „Atlas of Spectral Data and Physikal Constants for Organic Compounds", **I**, GRC Press Inc., Cleveland, Ohio, 1975, p. 342.
46. * * * Hummel/Sholl, Atlas der Polymer und Kunststoff-analyse", ed. a-2-a **III**, Karl Hanser, Verlag ,Munchen, 1981.
47. BACALOGLU, R., Tabele pentru determinarea structurii compuşilor organici, ed. a 2-a revizuită, Inst. Politehnic—Timişoara 1982, p. 26.
48. SILBERG, J., „Spectrometria RMN a compuşilor organici", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978, p. 182.

Intrat în redacţie: 18.II.1988

brevete

COMPOZIŢIE PENTRU DECOFRAREA BETOANELOR

Brevet R.S.R. nr. 93949

Compoziţia, conform invenţiei, este constituită din 2—10 p. gr. derivat celulozic, ales dintre carboximetilceluloză, metilceluloză, hidroxietilceluloză sau hidroxipropilenmetilceluloză, 2—10 p. gr. agent de suprafaţă, format din părţi egale de stearină etoxilată cu 6—20 mol oxid de etilenă, nonilfenol etoxilat cu 4—16 mol oxid de etilenă şi alcooli graşi sulfataţi C_{10}—C_{18} şi C_{12}—C_{14} şi 96,0—86,0—80,0 p. gr. apă.

Compoziţia, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— asigură formarea unei pelicule continue şi rezistenţă la suprafaţa tiparului;

— asigură o bună fluidizare, cu eliminarea aerului la interfaţă.

Dosar nr. 121017
Data înregistrării: 04.12.85
Data publicării: 30.05.88
Int. Cl.[4]: B28B7/38
C08L 1/08
Titular: Întreprinderea de Detergenţi, Timişoara

TINCA BURUIANĂ
ANTON AIRINEI
IOAN BEȘTIUC
ADRIAN CARACULACU

Reacții colorimetrice ale nitroderivaților dibenzilului cu diamine alifatice

C.Z.: 543.41:547.636.2

S-au studiat reacțiile de complexare a nitroderivaților dibenzilului cu diamine alifatice. Dintre diaminele utilizate s-a găsit că numai etilendiamina și hexametilendiamina conduc la complecși colorați care pot fi puși în evidență prin spectroscopie în vizibil.

The complexation reactions of the dibenzyl nitroderivatives and aliphatic diamines has been studied. Among the used diamines only the ethylenediamine and the hexamethyldiamine lead to coloured complexes which may be rendered evident by visible spectroscopy.

Изучались реакции комплексообразования нитропроизводных дибензила с алифатическими диаминами. Найдено, что из используемых диаминов только этилендиамин и гексаметилендиамин приводят к образованию окрашенных комплексов, которые могут быть выявлены при помощи спектроскопии в видимой области.

În literatură, este cunoscută reacția compușilor polinitroaromatici cu diamine alifatice, cînd se obțin complecși de tip donor-acceptor, π—p, care se pot pune ușor în evidență prin spectroscopie în vizibil, în care majoritatea nitroderivaților nu prezintă benzi de absorbție [1].

Fără a putea fi considerate ca bază pentru un procedeu general, reacțiile de acest tip permit corelarea intensității culorii complexului format de structura nitroderivatului cu concentrația acestuia.

S-au studiat complecșii ce apar în urma reacției dinitrobenzamidelor cu etilendiamină, stabilindu-se și posibilitatea dozării unor cantități, chiar de ordinul microgramelor, prezente în medicamente [2].

Pentru dinitroderivații dibenzilului, structuri neabordate, practic, în literatură, s-au utilizat, pînă în prezent, metode de caracterizare spectrală în IR și UV [3] și cromatografia lichidă de înaltă rezoluție.

Dată fiind importanța dinitroderivaților la obținerea unor intermediari destinați poliuretanilor, autorii consideră util studiul formării complecșilor de tip donor-acceptor și stabilirea unei metode de dozare cantitativă a acestora.

Partea experimentală

Pentru studiul privind reacțiile colorimetrice ale nitroderivaților de dibenzil, s-au folosit nitroderivați de puritate înaltă, solvenți și etilendiamină, proaspăt distilați.

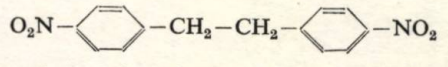
Reacțiile de complexare s-au făcut în flacoane cotate, la temperatura camerei, fără agitare. Durata de formare a complexului variază funcție de structura nitroderivatului. Pentru dinitroderivați, s-a luat ca durată optimă de formare a complexului, durata de 5—6 ore, iar pentru tetranitrodibenzil, durata de 8—10 min.

Spectrele UV — domeniu vizibil au fost înregistrate la un aparat tip UNICAM SP-800, în cuve de 10 mm, la temperatura camerei.

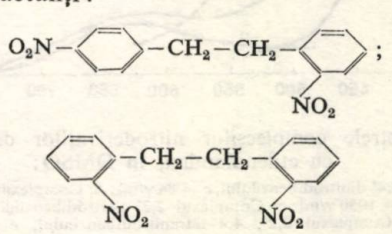
Rezultate și discuții

1. În acest studiu, s-au cercetat dinitroderivații dibenzilului rezultați în procesul de nitrare a dibenzilului cu amestec sulfonitric, în prezența dicloretanului [4], după cum urmează:

a. Fracția insolubilă constituită din 4,4'-dinitrodibenzil, care se obține în proporție de 45% față de reactanți:



b. Fracția solubilă formată în principal din amestecul a doi izomeri, 2,4'-dinitrodibenzil și 2,2'-dinitrodibenzil, în raportul molar de aproximativ 9/1, a cărei cantitate se obține în proporție de 55% față de reactanți:



Ing. chim. TINCA BURUIANĂ, fiz. ANTON AIRINEI, chim. IOAN BEȘTIUC și dr. ing. ADRIAN CARACULACU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

S-a utilizat, de asemenea, şi tetranitrodibenzil, obţinut prin nitrarea mai avansată a dibenzilului.

Pentru început autorii şi-au propus să urmărească posibilitatea complexării, atît a fracţiei *a*, cît şi a fracţiei *b*, cu diamine alifatice, în vederea găsirii condiţiilor favorabile formării complexului donor-acceptor.

Din grupul aminelor alifatice, s-au ales pentru studiu următoarele: etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, trietilamina, piperazina, trietilentetramina, 1,8-diazabiciclooctanul.

În urma reacţiei de complexare, utilizînd ca solvent dimetilsulfoxid, s-a găsit că etilendiamina şi hexametilendiamina au capacitate bună de complexare, ducînd la complecşi stabili, de culoare diferită, în funcţie de structura dinitroderivatului.

Astfel, s-a constatat că 4,4′-dinitrodibenzilul, în reacţia de complexare cu etilendiamina, duce la complecşi coloraţi în albastru, care prezintă în vizibil o bandă de absorbţie la 626 nm (fig. 1—*a*).

Ce-a de-a doua fracţie, formată din 2,4′-dinitrodibenzil cu aproximativ 10% din 2,2′-dinitrodibenzil, după reacţia de complexare cu etilendiamina duce la complecşi de culoare verde, care, în domeniul vizibil, prezintă două benzi de absorbţie: una la 428 nm şi alta la 615 nm (fig. 1—*b*). Pentru a putea atribui corect poziţia fiecărei benzi din acest spectru, s-a utilizat o soluţie de aceeaşi concentraţie, de 2,2′-dinitrodibenzil pur, care, după complexare cu etilendiamină, duce la un complex de culoare galben spre brun, care absoarbe în vizibil, la 428 nm (fig. 1—*c*).

Cercetările anterioare au demonstrat că puntea etilenică întrerupe practic total transmiterea efectelor electronice între cele două nuclee. Acest lucru ar presupune că fiecare grupă nitro din izomerii dinitrodibenzilului se comportă independent, determinînd formarea de complecşi şi absorbţii specifice pentru fiecare grupă în parte.

Studiul reacţiei de complexare a dinitroderivaţilor de dibenzil a pus în evidenţă faptul că procesul de complexare cu etilendiamina este influenţat de poziţia grupelor nitro din nucleul aromatic şi, respectiv, de modificările induse ca urmare a transferului de sarcină între donor-acceptor.

Astfel, grupele nitro din 4,4′-dinitrodibenzil sînt mai accesibile reacţiei de complexare, determinînd

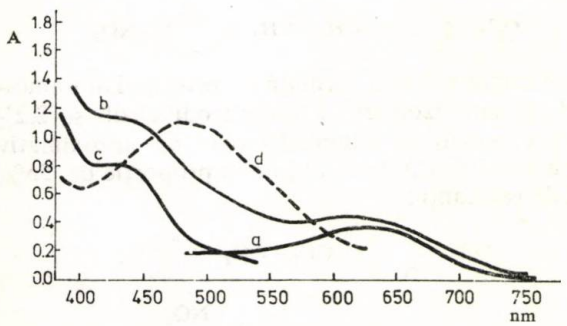


Fig. 1. Spectrele complecşilor nitroderivaţilor de dibenzil cu etilendiamina, în DMSO:

a. Complexul 4,4'-dinitrodibenzilului, $c = 86\ \gamma$/ml; *b*. Complexul amestecului de izomeri, $c = 1050\ \gamma$/ml; *c*. Complexul 2,2'-dinitrodibenzilului, $c = 1050\ \gamma$/ml; *d*. Complexul 2,2', 4,4'-tetranitrodibenzilului, $c = \gamma\ 30$/ml.

o creştere a absorbanţei chiar la concentraţii relativ mici de dinitroderivat, sub 50 gama/ml.

La structurile izomere: 2,4′-dinitrodibenzil şi 2,2′-dinitrodibenzil, care sînt derivaţi orto-substituiţi, datorită aşezării spaţiale a grupelor nitro în raport cu cel de-al doilea substituent voluminos din poziţia orto, reacţia de complexare cu etilendiamina are loc mai greu la concentraţii mari de dinitroderivaţi, de peste 500 gama/ml.

Se constată, de asemenea, că, deşi amestecul celor doi izomeri conţine în cea mai mare parte 2,4′-dinitrodibenzil, complexul rezultat, în acest caz, prezintă o bandă mică de absorbţie în vizibil, la 615 nm, caracteristică pentru grupa nitro din poziţia para, în raport cu o bandă mai intensă, la 428 nm, caracteristică grupei nitro din poziţia orto prezentă în 2,2′-dinitrodibenzil, deşi ar fi fost de aşteptat, pe baza celor de mai sus, ca situaţia să fie inversă. Din această constatare se poate trage concluzia preliminară că, în realitate, procesul este mai complex şi intervin şi alte particularităţi ale componentelor care participă la reacţia de complexare.

O constatare care vine în sprijinul celor afirmate mai sus este faptul că para-nitrotoluenul şi orto-nitrotoluenul nu formează complecşi cu etilendiamina nici la concentraţii mari de nitroderivat.

În cazul 2,2′, 4,4′-tetranitrodibenzilului, (fig. 1—*d*), introducerea celei de-a doua grupe nitro în fiecare nucleu măreşte considerabil capacitatea de complexare a acestuia cu etilendiamina, existînd o influenţă electronică reciprocă între cele două grupe nitro din fiecare nucleu. După reacţia de complexare cu etilendiamina, se obţine un complex de culoare roşie, într-un interval scurt de timp (8—10 min).

Avînd în vedere că, pentru complecşii de tip donor-acceptor, este caracteristică dependenţa gradului de transfer de sarcină în funcţie de natura solventului, s-a căutat ca prin utilizarea altui solvent să se modifice poziţia benzii de absorbţie şi constantele de echilibru ale formării complecşilor.

În acest scop, s-a utilizat N,N-dimetilformamidă constatîndu-se că, în condiţii similare, complexul format între 4,4′-dinitrodibenzil şi etilendiamină prezintă o bandă mai puţin intensă, la 624 nm. S-a găsit că apariţia complexului necesită concentraţii de dinitrodibenzil de peste 500 gama/ml şi o durată mare de peste 24 ore, ceea ce dovedeşte că solventul participă şi el la formarea complexului.

2. Un al doilea aspect abordat, în baza rezultatelor obţinute în urma reacţiei de complexare a nitroderivaţilor de dibenzil, a constat în propunerea unei metode de dozare cantitativă a acestora.

Studiul reacţiei de complexare a nitroderivaţilor de dibenzil cu etilendiamină, în mediu de dimetilsulfoxid, a permis stabilirea condiţiilor optime de lucru favorabile formării unor complecşi stabili, în condiţii reproductibile. Pentru dozarea 4,4′-dinitrodibenzilului, s-a trasat curba etalon, în domeniul de concentraţii cuprins între 50 gama/ml şi 350 gama/ml, utilizînd 2 ml soluţii de etilendiamină în dimetilsulfoxid de concentraţie 31,3 % şi o durată a reacţiei de complexare, de 5—6 ore (fig. 2).

Urmărind reacţia de complexare a 4,4′-dinitrodibenzilului cu cantităţi variabile de etilendiamină,

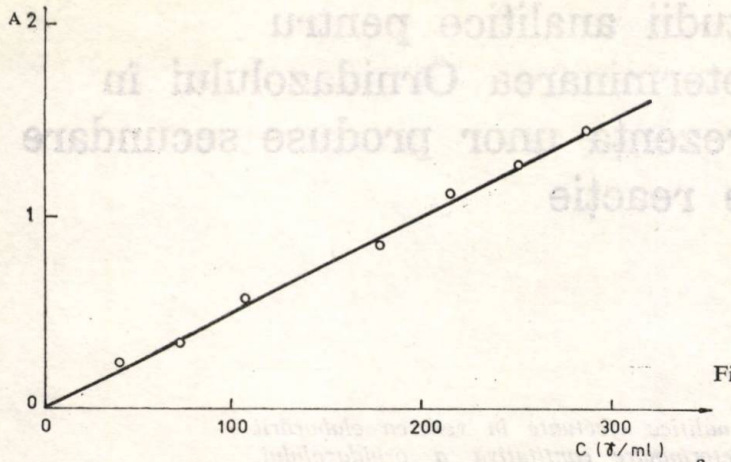


Fig. 2. Curba etalon pentru complecşii 4,4'-dinitrodibenzilului cu etilendiamina, în dimetilsulfoxid.

s-a constatat că formarea complexului are loc numai la un exces mare de etilendiamină. Prin înlocuirea etilendiaminei cu hexametilendiamină, reacţia de complexare are loc în acelaşi mod, complexul rezultat prezentînd o bandă de absorbţie în vizibil, la 625 nm,

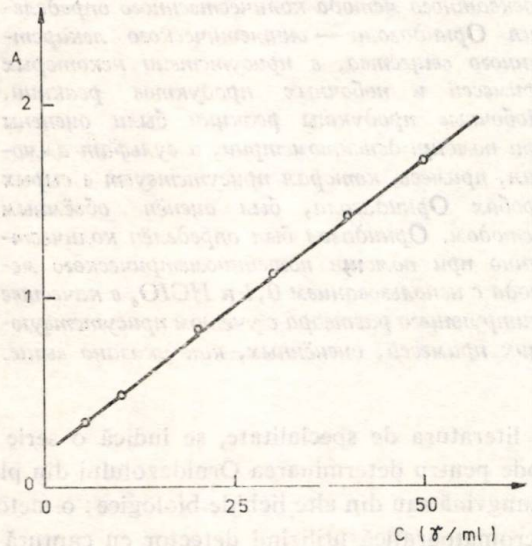


Fig. 3. Spectrele complecşilor amestecului de izomeri cu etilendiamina, în dimetilsulfoxid.

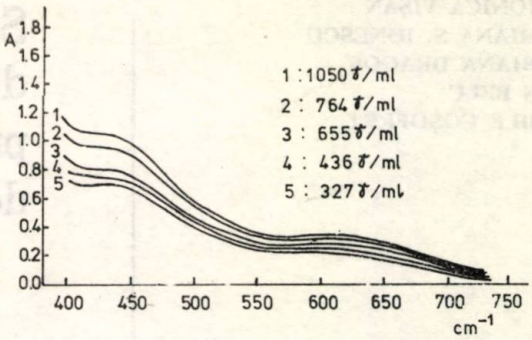


Fig. 4. Curba etalon pentru complecşii 2,2', 4,4'-tetranitrodibenzilului cu etilendiamina, în dimetilsulfoxid.

fapt care dovedeşte că poziţia maximului de absorbţie depinde în special de poziţia grupei nitro şi nu de grupa aminică.

Pentru amestecul de izomeri, s-au utilizat concentraţii variabile din acesta, spectrele complecşilor obţinuţi fiind redate în figura 3.

Reacţia de complexare a tetranitrodibenzilului cu etilendiamina are loc rapid, la concentraţii cuprinse între 10 şi 50 gama/ml, pentru aceeaşi concentraţie de etilendiamină (fig. 4).

În vederea extinderii acestei reacţii de complexare a dinitroderivaţilor de dibenzil prezenţi în cantităţi mici în procesul de reducere a acestora, s-a verificat şi reacţia colorimetrică a unei soluţii de 4,4'-dinitrodibenzil, de concentraţie 100 gama/ml, care conţine şi aproximativ 1000 gama/ml 4,4'-diaminodibenzil în dimetilsulfoxid. S-a constatat că formarea complexului are loc şi prezintă aceeaşi bandă de absorbţie în vizibil, la 626 nm.

În concluzie, studiul reacţiei de complexare a nitroderivaţilor de dibenzil cu etilendiamină sau hexametilendiamină permite estimarea cantitativă a acestora, utilizînd spectrofotometria în vizibil.

Bibliografie

1. GLOVER, D. J. şi KAYSER, E. G. Anal. Chem., 40, nr. 13, 1968, p. 2055.
2. SMITH, G. N. şi SWANK, M. G., Anal. Chem. 32, nr. 8, 1960, p. 978.
3. CARACULACU, A., POPESCU, V., IDRICEANU, S. şi BEŞTIUC, I., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 2, 1983, p. 136.
4. BEŞTIUC, I., BURUIANĂ, T. CARACULACU, G. POPESCU, V., KELEMEN, Z. şi CARACULACU A., Brevet R.S.R., nr. 85582, 1984.

Intrat în redacţie: 23.XI.1987

VERONICA VIŞAN
MARIANA S. IONESCU
MARIANA DRAGOŞ
DAN BELU
VASILE COŞOFREŢ

Studii analitice pentru determinarea Ornidazolului în prezenţa unor produse secundare de reacţie

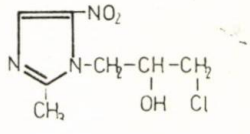
C.Z.: 543.06:547.554

Lucrarea prezintă studiile analitice efectuate în vederea elaborării unei metode adecvate de determinare cantitativă a ornidazolului, medicament de sinteză, în prezenţa unor impurităţi şi produşi secundari de reacţie. Produşii secundari de reacţie s-au evaluat prin densitometrie, iar sulfatul de amoniu, impuritate prezentă în probele brute de ornidazol, s-a evaluat printr-o metodă volumetrică. Ornidazolul s-a evaluat cantitativ prin metoda potenţiometrică utilizînd $HClO_4$ 0,1 N ca titrant şi ţinînd seama de impurităţile prezente evaluate ca mai sus.

The paper presents the analytical studies for the quantitative determination of the ornidazole — a synthetic drug — in the presence of some impurities or secondary reaction products. The secondary reaction products were evaluated by densitometry, while the ammonium sulphate, present in crude samples as an impurity, has determined by a volumetrical method. The ornidazole was quantitatively evaluated by potentiometry using $HClO_4$ 0.1 N as a titrant and taking into account the amount of impurities evaluated separately.

В работе представлены аналитические исследования выполненные с целью разработки адекватного метода количественного определения Орнидазола — синтетического лекарственного вещества, в присутствии некоторых примесей и побочных продуктов реакции. Побочные продукты реакции были оценены при помощи денситометрии, а сульфат аммония, примесь, которая присутствует в сырых пробах Орнидазола, был оценён объёмным методом. Орнидазол был определён количественно при помощи потенциометрического метода с использованием 0,1 н $HClO_4$ в качестве титрующего раствора с учётом присутствующих примесей, оценённых, как указано выше.

Ornidazolul, cunoscut şi sub numele de „Tiberal", face parte din clasa medicamentelor antimicrobiene cu structură nitrometilimidazolică:



1H-imidazol-1-etanol-α(clormetil)-2-metil-5-nitroimidazol

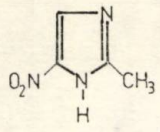
fiind activ in vivo şi in vitro împotriva suşelor de *Trichomonas vaginalis*, *Entamoeba bixtalytica*, *Lamblia intestinalis* şi anumitor bacterii anaerobe ca *Bacteroidea*, *Clostridium*, *Fusobacterium* şi *Coci anaerobi*.

Chim. VERONICA VIŞAN, dr. chim. MARIANA S. IONESCU, ing. MARIANA DRAGOŞ, ing. DAN BELU şi dr. chim. VASILE V. COŞOFREŢ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

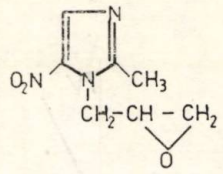
În literatura de specialitate, se indică o serie de metode pentru determinarea Ornidazolului din plasma sangvină sau din alte lichide biologice: o metodă gaz-cromatografică utilizînd detector cu captură de electroni [1], o metodă polarografică diferenţială prin impulsuri [2] şi o metodă prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă [3]. Polarografia este indicată, de asemenea, ca metodă analitică pentru studii de biodisponibilitate la capsule şi tablete [4].

Lucrarea conţine studiile efectuate de către autori în vederea elaborării unei metode adecvate pentru determinarea cantitativă a Ornidazolului, ca medicament de sinteză, în prezenţa unor impurităţi şi produse secundare de reacţie.

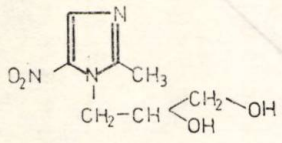
Literatura de specialitate [5] indică un număr de patru impurităţi sau produse secundare de reacţie posibile, şi anume: 2-metil-5-nitroimidazol (I), 1-(2,3-epoxipropil)-2-metil-5-nitroimidazol (II), 1-(2,3-dihidroxipropil)2-metil-5-nitroimidazol (III) şi 1-(3-clor-2-hidroxipropil)-2-metil-4-nitroimidazol (IV).



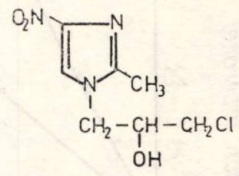
I



II



III



IV

Partea experimentală

Studiul prin CSS al unor probe brute şi purificate de Ornidazol a pus în evidenţă existenţa a două produse secundare dintre cele menţionate în literatura de specialitate, şi anume: produsele secundare I şi IV.

Ca sistem de solvenţi pentru separările prin CSS a fost utilizat amestecul format din: cloroform—metanol—acid acetic glacial (85:5:10) [5]. Separarea a fost efectuată pe plăci standardizate cu Silicagel GF_{254} Merck, cu grosimea de strat de 0,25 mm. Spoturile separate au fost identificate în lumină UV, la $\lambda = 254$ nm.

Plăcile cromatografice au fost în continuare supuse densitometrării, în scopul determinării cantitative a produselor secundare identificate. Determinările au fost efectuate la un densitometru PMQ-3 (Zeiss Opton) echipat cu înregistrator Servogor 311 (Metrawatt).

Pentru a se stabili domeniul de concentraţie optim la care se pot determina produsele secundare I şi IV, s-au examinat densitometric cromatogramele unor soluţii metanolice ale acestor produse de diferite concentraţii (0,05, 0,01 şi 0,005%, din care s-au aplicat pe placa cromatografică volume diferite cu o microseringă Hamilton.

Pentru determinarea cantitativă a Ornidazolului în prezenţa produselor secundare de reacţie, s-a studiat posibilitatea unei metode potenţiometrice modificată faţă de cea prezentată în literatura de specialitate [5]. Această metodă se bazează pe determinarea funcţiei bazice, în mediu neapos prin titrare cu $HClO_4$ 0,1 N, în acid acetic glacial.

Probele (circa 0,1200 g) s-au solubilizat în 25 ml acid acetic glacial, în prealabil neutralizat. Curbele de titrare potenţiometrică au fost obţinute folosind un ansamblu automat de titrare alcătuit din autobiureta ABU 12, titratorul TTT 2 şi înregistratorul SBR2C (Radiometer) s-a utilizat sistemul de electrozi sticlă-calomel (tip G 202 C şi respectiv, K 401, Radiometer).

Unele probe brute de Ornidazol au fost impurificate cu sulfat de amoniu în proporţie destul de mare (circa 10—15%), care interferă la determinarea potenţiometrică. Sulfatul de amoniu din probele brute a fost evaluat prin titrare cu perclorat de bariu 0,1N, în prezenţă de torin, ca indicator.

PROCEDEUL FOLOSIT

a. *Determinarea densitometrică a urmelor de produse secundare de reacţie I şi IV.*

Pe placa cromatografică (10×20, fază staţionară — silicagel GF_{254}, grosimea stratului: 0,25 mm) se aplică în ordine: 5 µl, şi, respectiv, 8 µl soluţie metanolică produs secundar I ($c = 0{,}01\%$ gr/vol.); 5µl şi, respectiv, 8 µl soluţie metanolică produs secundar IV ($c = 0{,}005\%$ gr/vol) şi 5 µl şi, respectiv, 10 µl probă ($c = 0{,}5000$—$1{,}0000$ % gr./vol.).

Se introduce placa în vasul cromatografic cu developant şi se lasă să migreze pe o distanţă de aproximativ 15 cm. După uscare în curent de aer, spoturile componentelor separate se densitometrează la $\lambda = 300$ nm. Pentru evaluarea concentraţiei produselor secundare de reacţie I şi IV din probele de Ornidazol, se compară ariile acestor componente din proba de analizat cu cele corespunzătoare etaloanelor aplicate pe placa cromatografică.

b. *Determinarea volumetrică a SO_4^{2-} [sub forma $(NH_4)_2SO_4$]*

Circa 0,1000 g produs se dizolvă într-un vas conic de titrare în 15 ml apă şi 45 ml alcool izopropilic. Se titrează cu soluţie de $Ba(ClO_4)_2$ 0,1 N (indicator torin, 2—3 picături soluţie 0,2%).

1 ml Ba $(ClO_4)_2$ 0,1 N corespunde la 0,0132 g $(NH_4)_2SO_4$.

c. *Determinarea potenţiometrică a Ornidazolului din produse brute şi purificate, de sinteză*

0,1100—0,1200 g produs se dizolvă în 25 ml acid acetic glacial, neutralizat într-un pahar Berzelius de 50 ml. Se titrează potenţiometric cu soluţie de $HClO_4$ 0,1 N, utilizînd sistemul de electrozi sticlă—H^+ sensibil-calomel.

1 ml $HClO_4$ 0,1 N corespunde la 0,02196 g Ornidazol.

Din volumul de titrant utilizat se scade cel corespunzător eventualelor urme de produse secundare I şi IV şi, respectiv, $(NH_4)_2SO_4$.

Rezultate şi discuţii

În sistemul de solvenţi, cloroform—metanol—acid acetic glacial (85:5:10) (vol./vol), utilizat ca fază mobilă, şi silicagel GF_{254}, utilizat ca fază staţionară, s-a realizat o separare bună, aşa cum rezultă din figura 1, la valorile R_f : Ornidazol $\simeq 0{,}56$; produs secundar I $\simeq 0{,}27$, produs secundar II $\simeq 0{,}73$; produs secundar III $\simeq 0{,}15$; produs secundar IV $\simeq 0{,}45$.

Din figura 1, se observă că probele examinate au prezentat, în general, numai două produse secundare de reacţie (I şi IV) din cele patru posibile.

În scopul evaluării cantitative a acestor produse secundare prin metoda densitometrică, a fost necesar

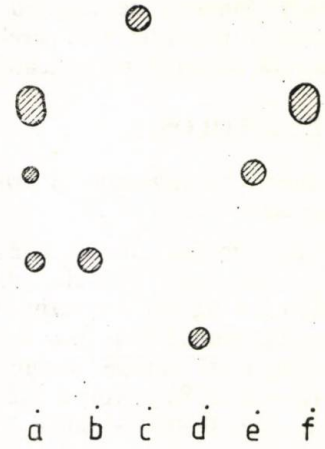


Fig. 1. Identificarea prin CSS a unor posibile produse secundare de reacţie în Ornidazol:
a — Ornidazol probă — 1000 μg; *b* — produs secundar I — 2 μg; *c* — produs secundar II — 2 μg; *d* — produs secundar III — 2 μg; *e* — produs secundar IV — 2 μg; *f* — Ornidazol etalon — 1 000 μg.

să se efectueaze, în primul rînd, spectrul de absorbţie în UV al acestora.

Din figura 2 se observă că produsele secundare de reacţie (I şi IV) prezintă aceleaşi maxime de absorbţie în acest domeniu spectral, în soluţii metanolice ($c = 0{,}001\%$) (λmax. = 298—304 nm). În toate determinările densitometrice s-a folosit ca lungime de undă optimă cea de la $\lambda = 300$ nm.

Reprezentînd grafic aria vîrfurilor corespunzătoare în funcţie de concentraţia aplicată pe spot, s-a observat o dependenţă liniară în domeniul 0,4—0,8 μg/spot în cazul produsului secundar I şi în domeniul 0,1—0,4 μg/spot, în cazul produsului secundar (IV) (fig. 3).

În tabelul 1 se prezintă rezultatele determinărilor densitometrice la unele probe brute şi purificate (tabelul 1).

După cum se observă din datele tabelului, produsul secundar I a fost identificat şi determinat în aproape toate probele examinate, în timp ce produsul secundar IV a fost identificat şi determinat numai la primele probe de Ornidazol sintetizate, fiind ulterior eliminat prin îmbunătăţirea căii de sinteză şi purificare. Din tabelul 1 se observă, de

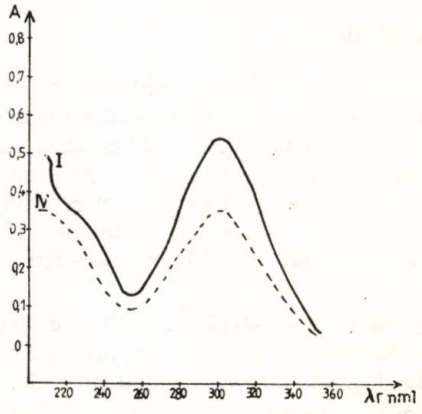


Fig. 2. Spectrul de absorbţie în UV al produselor secundare I şi IV ($c = 0{,}001\%$, solvent: CH_3OH).

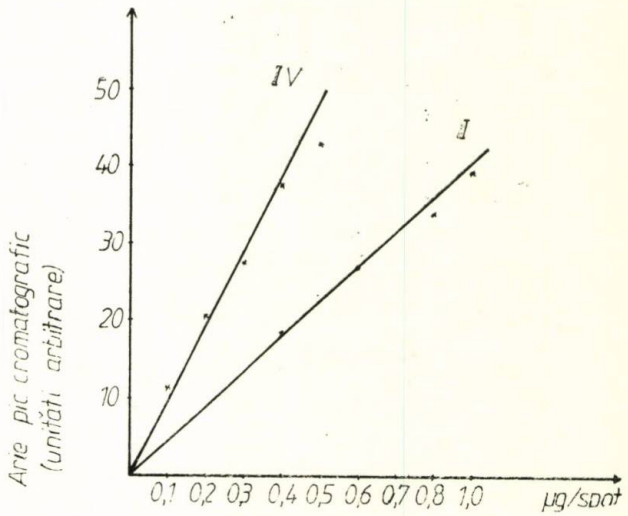


Fig. 3. Curbele de etalonare stabilite la produsele secundare I şi IV prin metoda densitometrică.

Tabelul 1

DETERMINAREA PRODUSELOR SECUNDARE II ŞI V DIN PROBE BRUTE ŞI PURIFICATE DE ORNIDAZOL PRIN METODA DENSITOMETRICĂ

Proba Nr.	Găsit, %	
	produs secundar I	produs secundar IV
1	—	0,5
2	3,7	—
3	1,2	0,3
4	3,3	0,2
5	0,8	—
6	3,0	0,3
7	1,1	—
8	0,5	—
9	0,9	—
10	0,6	—
11	1,5	—
12	0,5	—
13	0,25	—
14	0,15	—

asemenea, o scădere a conţinutului în produs secundar I pînă la aproximativ 0,2%—la ultimele probe sintetizate, — limită maximă acceptată de către fişa de calitate a casei producătoare Hoffman La Roche [5].

În tabelul 2 se prezintă rezultatele obţinute la determinarea potenţiometrică a Ornidazolului din diferite probe brute şi purificate (tabelul 2).

Rezultatele incluse în ultima coloană a tabelului au fost obţinute ţinînd seamă de cantitatea de sulfat de amoniu determinat prin metoda volumetrică şi de concentraţia în produse secundare I şi IV, determinate prin metoda densitometrică. Salturile de potenţial în jurul punctului de echivalenţă, în cazul determinării potenţiometrice, sînt suficient de mari (fig. 4), ceea ce determină o bună localizare a volumului de titrant folosit.

Atît în cazul $(NH_4)_2SO_4$, cît şi al celor două produse secundare de reacţie prezente în probele nepurificate, un echivalent de $HClO_4$ corespunde la un

Tabelul 2

ANALIZA UNOR PROBE BRUTE ŞI PURIFICATE DE ORNIDAZOL PRIN CORELAREA METODELOR POTENŢIOMETRICĂ ŞI DENSITOMETRICĂ

Proba Nr.	Găsit, %			
	$(NH_4)_2SO_4$	produs secundar I	produs secundar IV	Ornidazol
1	14,1	3,7	0,27	81,5
2	12,8	3,3	0,2	83,0
3	8,8	3,0	0,3	89,3
4	9,2	4,5	—	88,0
5	5,3	0,62	—	96,5
6	—	0,75	—	99,5
7	—	0,46	—	98,7
8	—	0,41	—	99,6
9	—	0,5	—	98,5
10	—	0,46	—	98,7
11	—	0,25	—	101,0

echivalent din acestea. Sulfatul de amoniu s-a mai putut evalua şi prin simpla antrenare cu vapori a probei de analizat, amoniacul eliberat captîndu-se într-o soluţie titrată de acid mineral. După cum se observă din datele tabelului, prin îmbunătăţirea căii de sinteză şi purificare, conţinutul în Ornidazol al probelor examinate a crescut de la circa 80 la 100%.

Concluzii

S-a elaborat o metodă potenţiometrică de determinare cantitativă a Ornidazolului, în prezenţa produselor secundare de reacţie. Totodată s-a stabilit o metodă densitometrică pentru determinarea produselor secundare de reacţie I şi IV şi o metodă volumetrică pentru determinarea $(NH_4)_2SO_4$ existent ca impuritate în unele probe brute de Ornidazol.

Metodele stabilite au permis conducerea sintezei în bune condiţii pentru obţinerea Ornidazolului, produs medicamentos de puritate corespunzătoare.

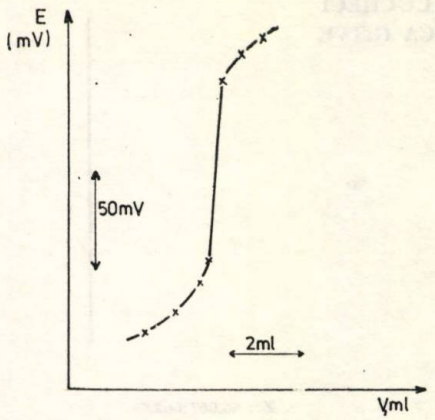


Fig. 4. Curba de titrare potenţiometrică în mediu neapos a produsului Ornidazol-substanţă.

Bibliografie

1. BHATIA, S. C. şi SHANBHAG, V. D., J. Chromatogr. Biomed. Appl. 30, 1984, p. 325.
2. BROOKS, M. A., D' ARCONTE, L. şi DE SILVA, J.A.F., J. Pharm. Sci., 65, nr. 1, 1976, p. 112.
3. MERDJAN, H., BONNAT, C., SINGLAS, E. şi DIQUET, H., J. Chromatogr., 2 F 3, nr. 2, 1983, p. 475.
4. HACKMAN, M. R., şi BROOKS, M. A., J. Pharm. Sci., 67, nr. 6, 1978, p. 842.
5. * * * Fişa casei producătoare „Hoffman La Roche".

Intrat în redacţie 11.II.1988

VASILE COCHECI
VERONICA GITYE

Procedeu de purificare a biogazului

C.Z.: 66.067:662.69

Valorificarea superioară a surselor de energie neconvenţională se impune, în prezent, din ce în ce mai mult. S-a urmărit, pe o instalaţie de laborator cu funcţionare continuă, stabilirea condiţiilor de realizare a purificării biogazului, obţinut din fermentarea anaerobă a nămolurilor orăşeneşti, printr-o metodă de adsorbţie pe zeoliţi naturali (tufuri vulcanice). S-a determinat tipul optim de zeolit utilizabil în acest scop, temperatura de activare termică, capacitatea de adsorbţie şi gradul de purificare obţinut.

The enhanced turning to good account of the unconventional energy sources is nowadays of higher and higher importance. On a continuously operating facility we have tried to establish the purification conditions of the biogas obtained by the anaerobic fermentation of city muds by an adsorption process on natural zeolites (volcanic tufa). The optimal zeolite to this purpose, the thermal activation temperature, the adsorption capacity and the purification degree have been determined.

В настоящее время всё более обязательным становится высокий уровень использования неконвенциональных источников энергии. На непрерывно действующей лабораторной установке проведены работы с целью установления условий осуществления очистки биогаза, полученного при анаэробной ферментации городских шламов, методом адсорбции на природных цеолитах (пуццолане). Установлен оптимальный тип цеолита, который может быть использован с этой целью, температура термического активирования, адсорбционная способность и достигнутая степень очистки.

În studiul efectuat, s-a urmărit elaborarea unei metode de utilizare a zeoliţilor naturali (tufuri vulcanice) în procesul de purificare a biogazului, în scopul obţinerii unui gaz combustibil cu un conţinut ridicat de metan, avînd o putere calorică mult superioară şi un grad de corosivitate mai redus decît a biogazului brut.

Sînt cunoscute proprietăţile adsorbante ale tufurilor vulcanice pentru unele componente gazoase: CO_2, H_2S, SO_2 [1, 2].

Procedeul propus foloseşte pentru prima dată proprietăţile adsorbante ale zeoliţilor indigeni, în scopul purificării biogazului în flux continuu.

Biogazul supus purificării, produs gazos al fermentării anaerobe a nămolurilor orăşeneşti, cu un conţinut de 65—70% metan, are puterea calorică superioară, de 5 500—6 000 kcal/Nm³, şi presiunea de 0,02 bar. Din cauza conţinutului de gaze acide: CO_2, 28—33%, H_2S, 1—3% şi a vaporilor de apă la saturaţie, biogazul este un gaz corosiv, cu un domeniu de utilizare limitat.

Din unele considerente practice foarte necesare, ca, de exemplu: mărirea randamentului, concomitent cu reducerea gradului de uzură prin coroziune a generatorului electric de biogaz; valorificarea superioară a biogazului după comprimare şi îmbuteliere, utilizarea lui la tăierea metalelor, se impune reducerea componentelor necombustibile din biogaz, printr-o purificare avansată a acestuia, care se realizează prin procedeul de faţă.

În studiul efectuat, au fost stabilite condiţiile de realizare a adsorbţiei impurităţilor din biogazul brut.

Conform procedeului propus, biogazul brut, obţinut din fermentarea anaerobă a nămolurilor orăşeneşti, după separarea apei, este trecut la temperatura mediului ambiant, cu o viteză de 25 m/s, printr-o coloană cu zeoliţi, cu o granulaţie de 3—5 mm şi o capacitate de adsorbţie de 35%, activat termic, în prealabil, la 150°C.

Fluxul tehnologic al purificării, conform instalaţiei la scară de laborator, (fig. 1), pe care s-au stabilit

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VERONICA GITYE, Întreprinderea Judeţeană de Gospodărie Comunală şi Locativă Bihor — Oradea.

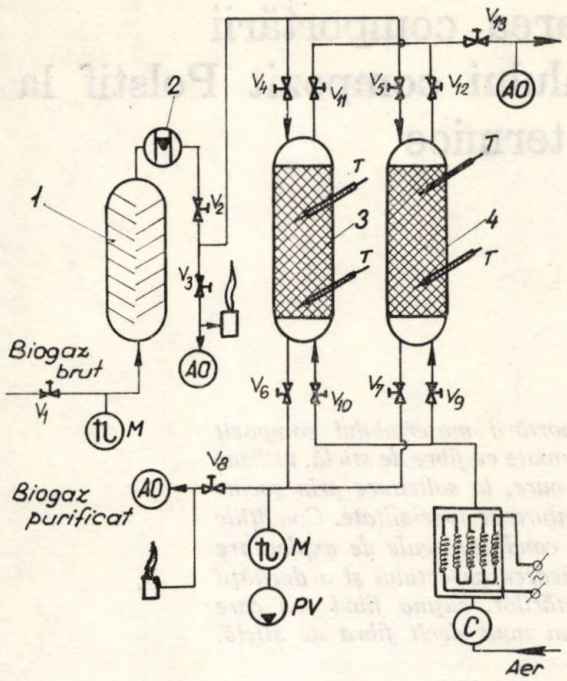


Fig. 1. Fluxul tehnologic al purificării biogazului:
1 — separator de apă; *2* — debitmetru — stabilizator de presiune; *3,4* — coloane de adsorbţie; *5* — generator termic; *AO* — aparat Orsat; *M* — manometru; *PV* — pompă de vid.

parametrii de funcţionare şi tipul de zeolit, este următorul: biogazul brut captat din gazometrul staţiei de epurare este trecut printr-un separator de apă (*1*), în vederea uscării parţiale a gazului, după care intră cu un debit constant, reglat prin intermediul unui debitmetru-stabilizator de presiune (*2*), alternativ în coloanele de adsorbţie umplute cu zeoliţi (*3, 4*), străbătîndu-le de sus în jos. Cele două coloane funcţionează alternativ, în faza de adsorbţie şi în faza de regenerare. Probele de biogaz brut şi purificat sînt prelevate prin intermediul unor robinete şi sînt analizate rapid cu un analizor Orsat (*AO*), prevăzut cu vase de adsorbţie pentru CO_2 şi H_2S. Regenerarea se face cu aer comprimat fierbinte de 150°C. Aerul comprimat încălzit într-un generator termic (*5*), străbate coloanele în sens invers, de jos în sus, după care se evacuează în atmosferă. Presiunea biogazului brut şi purificat se măsoară continuu cu manometrele (*M*), iar la coloana de adsorbţie, înaintea începerii ciclului de adsorbţie se racordează o pompă de vid (*PV*). Purificarea se desfăşoară, deci, în următoarele faze:

— adsorbţia propriu-zisă;

— regenerarea termică a adsorbantului, urmată de răcirea acestuia pînă la temperatura mediului ambiant.

Zeolitul natural (tuful vulcanic indigen) utilizat ca adsorbant în procedeul de purificare este un material solid, stabil, care rezistă la temperaturi pînă la 700°C şi la cicluri foarte numeroase de adsorbţie-desorbţie (*3*). Zeolitul folosit provine din zăcăminte indigene şi prezintă următoarele caracteristici: porozitate totală, 26—27%, greutate volumetrică, 1,25—1,35 g/cm³, umiditate, 2—4%, capacitate de adsorbţie, 35%, conţinut în substanţă activă (clinoptilolit), 70%, granulaţie, 3—5 mm, cu conţinut în fracţiuni granulometrice de: 5 mm, 2,1%; 2,5—5 mm, 56,8%; 2—2,5 mm, 38,5%, 1—2 mm, 2,6%. Zeolitul se activează termic la 150°C, după care prezintă o bună capacitate adsorbantă pentru componentele gazoase CO_2 şi H_2S.

În procesul purificării biogazului brut, concentraţia de H_2S s-a redus total, iar cea de CO_2 într-un grad foarte avansat, de peste 90%. Gazul purificat este complet uscat şi nu mai este corosiv. Determinările de compoziţie a gazului au fost efectuate prin metode analitice de spectrometrie de masă.

Procedeul brevetat (Brevet R.S.R. nr. 93288) prezintă avantajul obţinerii unui gaz pur, complet inodor, cu o putere calorifică superioară de pînă la 8000—8500 kcal/Nm³, cu conţinut de metan, de 90%, avînd numeroase utilizări.

Bibliografie

1. STRĂTULĂ, C., „Purificarea gazelor", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
2. AXENTE, D., şi BÂLDEA, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, nr. 7, p. 656.
3. BEDELEANU, I., STOICI, S.T., „Zeoliţi", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

Intrat în redacţie: 10.II.1989

ELENA RODICA DUSCHKA
LUCREŢIA SCHMIDT

Verificarea comportării materialului compozit Polstif la şocuri termice

C.Z.: 539.4

Lucrarea se referă la verificarea comportării materialului compozit pe bază de răşini poliesterice nesaturate armate cu fibre de sticlă, utilizat ca material de construcţie pentru rezervoare, la solicitare prin şocuri termice, domeniu mai puţin tratat în literatura de specialitate. Condiţiile de testare s-au ales ţinîndu-se seama de condiţiile reale de exploatare a acestor rezervoare. S-a urmărit modificarea aspectului şi a durităţii Barcol, înainte şi după aplicarea solicitărilor, răşina fiind cea care este afectată în materialul compozit mai mult decît fibra de sticlă.

The paper presents a subject less dealt with in the technical literature, namely the study of the behaviour of a composite based on glass fiber reinforced unsaturated polyester resin applied to the construction of thermal shock resistant tanks. The modification of the aspect and of the Barcol hardness was followed before and after the shocks, the resin being more affected than the glass fiber in the composite.

Работа посвящена проверке поведения композитного материала на основе ненасыщенных полиэфирных смол армированных стекловолокном, используемого для изготовления резервуаров, при нагрузках в виде термических шоков, т.е. области слабо освещённой в специальной литературе. Выбор условий тестирования был сделан с учётом реальных условий эксплоатации этих резервуаров. Прослеживалось изменение вида и твёрдости по Барколу до и после приложения нагрузок, т.к. на смолу в составе композитного материала нагрузки оказывают большее воздействие, чем на стекловолокно.

După cum se cunoaşte, Polstif este un material compozit, realizat din răşini poliesterice nesaturate armate cu fibre de sticlă. Din acest material compozit se confecţionează, printr-o tehnologie bine stabilită, rezervoarele utilizate în economie, în diferite domenii de activitate (industria chimică, farmaceutică, alimentară, agricultura etc), şi anume: ca rezervoare de depozitat şi transportat, de diferite forme şi dimensiuni.

În condiţiile de exploatare a acestor rezervoare intervin solicitări multiple de natură mecanică şi termică, ajungîndu-se uneori chiar la şocuri.

Deoarece în literatura de specialitate se fac puţine referiri la acest gen de solicitări, a fost necesară verificarea în fază de laborator a modului cum se comportă materialul compozit în aceste condiţii.

Întrucît rezervoarele sînt confecţionate din două tipuri de răşini, respectiv: răşină de rezistenţă chimică (de tip bisfenolic) şi răşină pentru realizarea stratului de rezistenţă mecanică (de tip ortoftalic), verificările au fost efectuate pe epruvete confecţionate separat din cele două tipuri de răşini, precum şi pe epruvete decupate din rezervor, confecţionate din ambele tipuri de răşini, stratificate corespunzător.

Lucrări experimentale. Epruvetele folosite la determinări au fost decupate din plăci confecţionate conform STAS 9140-72 [1], cu dimensiuni de 120×110 mm, ţinîndu-se cont de prescripţiile STAS 11.337/1—80 [2] şi avînd grosimi şi conţinut de sticlă aproximativ identic.

Au fost verificate:

1. Epruvete din răşină de tip bisfenolic rigidă + elastică, amestec 90+10 p.gr., armată cu fibre de sticlă tip E, sub formă de mat 225 g/m².

2. Epruvete din răşina de tip ortoftalic, pentru structura de rezistenţă mecanică, armată cu fibre de sticlă tip E, sub formă de mat. 225 g/m².

3. Epruvete din răşină de tip bisfenolic şi ortoftalic, decupate direct din rezervoare confecţionate conform N.I. 5660—81 [3].

Condiţiile de încercare au fost alese astfel încît să reproducă situaţia din realitate.

Ing. ELENA RODICA DUSCHKA, Întreprinderea de Utilaj Chimic — Făgăraş.
Ing. LUCREŢIA SCHMIDT, C.C.P.A.L.V. Punct de Cercetare, Întreprinderea de Utilaj Chimic — Făgăraş.

S-au efectuat două serii de determinări, şi anume:

A. Cazul rezervoarelor care necesită spălări repetate cu apă caldă după funcţionare în condiţii de temperaturi scăzute (depozitare în atmosferă, în perioada de iarnă, sau care tehnologic lucrează la temperaturi scăzute).

În laborator, acest caz a fost simulat prin încercări repetate de răcire-încălzire (100 cicluri) în următoarele condiţii:

— menţinere la —20°C timp de 24 h, apoi imersare în apă şi menţinere 1 h, la +50°C;

— menţinere la —20°C timp de 24 h, apoi introducere sub jet de apă rece la o temperatură de aproximativ 20°C (17—22°C), cu menţinere timp de 15—20 min.

B. Cazul rezervoarelor care funcţionează la temperatură ridicată (80°C) sau se scot de la tratamentul de postpolimerizare, pe timp de iarnă, în condiţiile atmosferice şi se spală cu apă rece.

În laborator, acest caz a fost simulat prin încercări repetate de încălzire — răcire (25 cicluri) în următoarele condiţii:

— menţinere la 100°C în etuvă timp de 1 h şi apoi imersare la —20°C în criostat, cu menţinere 24 h;

— menţinere la 100°C în etuvă timp de 1 h şi apoi introducere sub jet de apă la o temperatură de aproximativ 20°C (16—22°C) şi menţinere timp de 15—20 min.

Presupunînd că datorită şocurilor termice repetate ar putea apărea deteriorări ale materialului compozit, respectiv a răşinii, sub formă de fisuri (microfisuri), fenomenul de îmbătrînire, delaminări, modificări de aspect, atît pe epruvetele testate, cît şi pe epruvetele-martor (nesupuse şocurilor termice) au fost efectuate următoarele verificări:

— examinarea cu ochiul liber şi cu lupa a aspectului iniţial şi după fiecare ciclu;

— determinarea durităţii cu durometrul Barcol tip 934—1 (conform STAS 11.333—79);

— verificarea continuităţii suprafeţelor cu lichide penetrante colorate (STAS 10.214—84), [4], pentru punerea în evidenţă a defectelor de suprafaţă, care nu se pot detecta vizual.

Rezultatele obţinute

La interpretarea rezultatelor s-a ţinut cont şi de prescripţiile STAS 11.337/1—80. În tabelul 1 sînt centralizate rezultatele obţinute, respectiv modifi-

Tabelul 1

DETERMINAREA ASPECTULUI ŞI A DURITĂŢII BARCOL

Nr. crt.	Condiţii de testare	Răşina de tip bisfenolic				Răşină tip ortoftalică				Decupaj din vas				Obs.
		aspect	modif. faţa de iniţial	duritate	modif. faţă de iniţial	aspect	modif. faţă de iniţial	duritate	modif. faţă de iniţial	int.	ext.	modif. faţă de iniţial		
												int.	ext.	
1	Iniţial	galben brun translucid, lucios	—	30	—	galben brun translucid, lucios	—	42	—	32	46	—	—	
2	După primul ciclu, —20°C la +50°C	idem	nu	24	—6	idem	nu	36	—6	24	46	—8	0	
3	După primul ciclu, —20°C la +20°C	idem	nu	25	—5	idem	nu	40	—2	24	41	—8	—5	
4	După primul ciclu, la +100°C la —20°C	idem	nu	26	—4	idem	nu	41	—1	32	42	0	—4	
5	După primul ciclu, +100°C la +20°C	idem	nu	30	0	idem	nu	40	—2	29	50	—3	+4	
6	După 100 cicluri, —20°C la +50°C	idem	nu	19	—11	idem	nu	34	—8	17	42	—15	—4	posibil microfisuri nesesizabile cu ochiul liber.
7	După 100 cicluri, —20°C la +20°C	idem	nu	21	—9	idem	nu	33	—9	18	32	—14	—6	
8	După 25 cicluri +100°C la —20°C	idem	nu	28	—2	idem	nu	41	—1	30	48	—2	+2	
9	După 25 cicluri +100°C la +20°C	idem	nu	26	—4	idem	nu	38	—4	32	46	0	0	

OBSERVAŢII: a. După 100 de cicluri se constată o modificare mai accentuată a durităţii materialului la pct. 6 şi 7, probabil, ca urmare a unor amorse de microfisuri nesesizabile cu ochiul liber şi desprinderi la interfaţa sticlă — răşină.
b. Se pare că şocul produs prin trecerea de la temperatura scăzută la cea ridicată solicită mai mult materialul compozit.

Tabelul 2

DETERMINAREA ASPECTULUI ŞI A DURITĂŢII BARCOL

Nr. crt.	Condiţii de testare	Răşina tip bisfenolic				Răşină tip ortoftalic				Decupaj din vas				Obs.
		aspetc	modif. faţă de iniţial	duritate	modif. faţă de iniţial	aspect	modif. faţă de iniţial	duritate	modif. faţă de iniţial	int.	ext.	modif. faţă de iniţial int.	modif. faţă de iniţial ext.	
1	Iniţial	galben-brun translucid, lucios	nu	32	—	galben-translucid, lucios	—	45	—	38	53	—	—	
2	2h la −30°C, şi 1h la +100°C, şi invers 10 cicluri	idem	nu	30	−2	idem	nu	43	−2	38	49	0	−4	după 10 cicluri uşoară intensificare a culorii
3	2h la −30°C şi 1h la +150°C, şi invers 10 cicluri	galben-brun uşor matizat	intensificare uşoară a culorii	31	−1	idem	nu	43	−2	36	53	−2	0	după 10 cicluri schimbarea culorii
4	2h la −30°C şi 1h la +200°C, şi invers 10 cicluri	culoare maron	apariţia fisurii fine	26	−6	culoare maro	fisuri fine	37	−8	32	41	−6	−12	fisuri fine după 7 cicluri, schimbarea culorii
5	2h la −20°C şi 1h la +150°C, şi invers 10 cicluri.	galben-maroniu	intensificare uşoară a culorii	32	0	galben maroniu	intensificarea culorii	43	−2	38	52	0	−1	uşoară intensificare a culorii
6	2h la −20°C şi 1h la +200°C, şi invers 10 cicluri	galben-maroniu	intensificarea culorii	30	−2	galben-maro	intensificarea culorii	44	−1	36	51	−2	−2	intensificarea culorii
7	2h la −35°C şi 1h la +100°C, şi invers 10 cicluri	galben-maroniu	intensificarea culorii	30	−2	galben-maron	intensificarea culorii	42	−3	36	51	−2	−2	intensificarea culorii, pierdere luciu
8	2h la −35°C şi 1h la +150°C, şi invers 10 cicluri	galben-maro	intensificarea culorii matizare	30	−2	galben-maro	matizare	42	−3	36	51	−2	−2	idem
9	2h la −35°C şi 1h la +200°C, şi invers 10 cicluri	galben-maron, matizare	idem	30	−2	maro	idem	40	−4	34	48	−4	−6	schimbare intensă a a culorii, matizare
10	2h la −35°C şi 1h la +250°C, şi invers 10 cicluri	maro intens, fisuri fine dese	intensificarea culorii, fisuri	21	−3	fisuri, maro	intensificarea culorii fisuri.	39	−5	33	46	−5	−7	fisurat la interior, culoare brună

OBSERVAŢII: Începînd cu 150°C apare intensificarea culorii răşinilor, deci amorsa îmbătrînirii prin degradare termică. Asocierea cu temperatura scăzută a temperaturilor înalte conduce la apariţia de microfisuri, care se accentuează cu cît creşte temperatura (respectiv, pozitivă sau negativă), fisuri sesizabile cu ochiul liber şi care influenţează şi măsurătorile de duritate.

cările de aspect și de duritate, față de valoarea inițială.

Se constată următoarele:

— Modificările de aspect sînt neesențiale; la examinarea vizuală a epruvetelor după testare și cu lichide penetrante colorate nu s-au constatat defecte.

— O modificare a durității Barcol, odată cu creșterea numărului de cicluri, pentru solicitările datorate trecerii de la temperaturi negative la pozitive, probabil ca urmare a fragilizării rășinii, care conduce la microfisuri și desprinderi la interfața sticlă—rășină.

— Solicitările prin șoc termic datorită trecerii de la o temperatură scăzută la o temperatură înaltă afectează mai mult materialul compozit, decît invers.

Deoarece rezultatele obținute nu sînt suficient de sugestive, s-au ales condiții mult mai severe decît cele din realitate, respectiv diferențe mai mari de temperaturi. S-au făcut cicluri de 10 testări repetate, prin trecere de la temperaturi scăzute la temperaturi ridicate, și invers, astfel:

— menținere în criostat timp de 2 h la —30°C, apoi menținere 1 h în etuvă la +100°C, iar după răcire, la temperatura camerei, menținere 1 h în etuvă la +100°C și apoi în criostat 2 h, la —30°C;

— menținere 2 h la —30°C, apoi 1 h la +150°C, urmată de răcire la temperatura camerei (20±2°C), și invers;

— menținere 2 h la —30°C, apoi 1 h la +200°C, urmată de răcire la temperatura camerei, și invers;

— menținere 2 h la —20°C, apoi menținere 1 h la +150°C, urmată de răcire la temperatura camerei, și invers;

— menținere 2 h la —20°C, apoi menținere 1 h la +200°C, urmată de răcire la temperatura camerei, și invers;

— menținere 2 h la —35°C, apoi menținere 1 h la +100°C, urmată de răcire la temperatura camerei, și invers;

— menținere 2 h la —35°C, apoi menținere 1 h la +150°C, urmată de răcire la temperatura camerei, și invers;

— menținere 2 h la —35°C, apoi menținere 1 h la +200°C, urmată de răcire la temperatura camerei, și invers;

— menținere 2 h la —35°C, apoi menținere 1 h la +250°C, urmată de răcire la temperatura camerei, și invers.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 2.

În cazul acestor testări, degradarea rășinii se constată mai bine și mai repede prin schimbări de culoare și de aspect, apariție de fisuri și matizări, detectabile cu ochiul liber.

Cu cît diferența de temperatură este mai mare, cu atît se intensifică defectele apărute, deoarece intervine și fenomenul de îmbătrînire a rășinii.

S-au efectuat încercări la —60°C cu menținere 15 min., apoi menținere în etuvă la 60°C, 30 min. După două cicluri au apărut fenomene de albire, ca urmare a desprinderii sticlei de rășină, chiar și la timpi de menținere foarte scurți.

Concluzii

În urma testelor efectuate rezultă restricția ca în exploatare rezervoarele să nu fie supuse la șocuri termice (mult mai accentuate pe întregul rezervor, decît pe epruvete decupate din rezervor).

Trecerea de la o temperatură la alta trebuie făcută treptat, fără a se produce șocuri termice mari, pentru a se preveni defectele care pot apărea mai devreme sau mai tîrziu, în funcție de severitatea condițiilor de lucru.

Totodată, nu se recomandă utilizarea rezervoarelor la temperaturi sub —40°C și peste 80°C.

Bibliografie

1. * * * STAS 9140-72. Poliesteri armați cu sticlă. Obținerea plăcilor pentru încercări mecanice.
2. * * * STAS 11.337/1-80. Rășini poliesterice armate cu fibre de sticlă. Indicații generale pentru determinarea rezistenței la acțiunea agenților chimici.
3. * * * NIT 5660-81. Rezervoare atmosferice din Polstif.
4. * * * STAS 10.214-84.Defectoscopie cu lichide penetrante.
5. * * * Plastiques renforcés — A De Dani — Modern Plastics Encyclopedic, 1967.
6. * * * Polyester Handbook — Scott Bader, 1963.
7. * * * Filament Winding — D.V. Rosato. 1970.

Intrat în redacție: 28.VI.1988

noutăţi pe meridiane

• conjunctură economică

Rezervele mondiale de ţiţei

Rezervele mondiale de ţiţei au crescut în anul 1987 cu 27%. Zăcămintele confirmate la începutul anului 1988 au fost cu 28 mrd. t mai mari decît la începutul anului 1987. Situaţia rezervelor de ţiţei pe zone geografice în anul 1988 a fost următoarea (tabelul 1):

Tabelul 1

Regiunea	Mrd. bbl. 1.I.1988	% din total	Schimbări 1988/1987, %	Ani*
Orientul Mijlociu	564,7	63,7	+39,7	123,2
America	146,4	16,5	+22,5	25,3
Africa	55,2	6,2	+0,5	31,8
Europa de vest	22,4	2,5	+0,03	19,7
Asia şi Pacific	19,4	2,2	+0,5	17,1
Ţările socialiste	79,2	8,9	−0,03	13,9
Mondial	887,4	100,0	+28,9	43,8
OPEC (date incomplete)	668,8	75,4	+40,2	103,8

* Durata de exploatare a rezervelor cunoscute la exploatarea ţiţeiului de lungă durată.

Principalele rezerve sînt concentrate în cîteva regiuni. Din datele conţinute în tabelul 1, rezultă că rezervele de petrol sînt suficiente şi s-au mărit, deşi consumul a crescut uşor în ultimii ani iar bugetul societăţilor internaţionale destinat explorării s-a redus puternic. În prezent, rezervele de petrol sînt pozitive, preţurile rămînînd la un nivel scăzut. Calculele, conform cărora, există peste 120 mrd. t, la un consum mondial de aproximativ 2 mrd. t în 1987, sînt pe baza rezultatelor statisticilor guvernelor respective. Ţările OPEC, ale căror rezerve de petrol s-au mărit în ultimii ani, vor să influenţeze favorabil cotele de producţie în cadrul hotărîrilor din cartel. Rezervele sînt, totuşi, concentrate în Orientul Mijlociu şi în ţările OPEC. Aceasta înseamnă că în regiunea Golfului Persic sînt concentrate ~ 65% din rezerve. În ţările Europei de vest se află 6% din rezerve şi 57% din consumul mondial. Pe lîngă rezervele cunoscute există şi alte resurse posibile formate din ţiţeiuri grele, nisipuri şi şisturi petrolifere. Bilanţul rezervelor se modifică pe regiuni, dacă se ia în considerare resursele posibile. În America de Nord există aproximativ 40% (procentul rezervelor cunoscute 6%), în America de Sud, aproximativ 27% (13%), şi în Orientul Mijlociu, numai 20% (64%). În funcţie de consumul actual, aceste resurse posibile sînt evaluate la 350 mrd. t, fiind suficiente pentru 120 de ani, faţă de sub 44 de ani la cît sînt evaluate rezervele sigure. Costurile pentru rezervele care pot fi exploatate suplimentar, de 230 mrd. t, sînt mai mari decît preţurile actuale ale petrolului, de 15—20 dolari per baril. Extracţiile de petrol se vor concentra, în viitor, în regiunile şi ţările cu rezerve sigure, ca de exemplu în ţările din regiunea Golfului Persic şi în Venezuela.

Chemische Technik, nr. 1, mar. 1989, p. 43.

L.P.

Industria chimică din R. P. Chineză, în anul 1988

Producţia industriei chimice din R. P. Chineză a avut în 1988 o valoare de 1518,1 mrd. yuani (fără întreprinderile săteşti) ceea ce înseamnă o creştere de 17,7% faţă de anul 1987. Rezultatele obţinute în unele ramuri sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Produse chimice	mil. t.	Participare, %
Acid sulfuric	10,98	11,7
Sodă caustică	2,59	9,6
Îngrăşăminte (s.a.)	17,67	5,7
Insecticide (s.a.)	0,19	20,7
Produse de spălare	1,29	8,2

Extracţia ţiţeiului a fost de 137 mil. t (+2,2%), iar de cărbune brut, de 970 mil. t (+4,5%). Producţia de energie electrică a fost de 543 mrd. kW (+9,2%) şi cea de oţel, de 59,18 mil. t (+5,2%). În anul 1988 în industria chimică au intrat în producţie, printre altele, o instalaţie de etilenă, cu o capacitate de 600 000 t/an şi instalaţiile de extracţie pentru 15,77 mil. t ţiţei şi 30,9 mil. t cărbune.

Europa Chemie, nr. 23, mar. 1989, p. 131.

L.P.

Situaţia îngrăşămintelor chimice în R.P. Chineză

Pînă în anul 2000, cererea de îngrăşăminte chimice din R.P. Chineză se prevede să ajungă la 32 mil. t s.a./an, iar producţia, în ţară, se prevede să fie de numai 26,5 mil. t s.a./an. Diferenţa va fi acoperită prin import. Chiar dacă cheltuielile de investiţii se vor mări de patru ori faţă de media din ultimii 35 ani, acestea vor fi insuficiente pentru a putea acoperi cererea prevăzută pînă în anul 2000. Evoluţia consumului de îngrăşăminte chimice, în R. P. Chineză, a fost următoarea (mii t s.a.):

Anul	N	P_2O_5	K_2O
1980/1981	11 665	2 649	311
1981/1982	11 259	2 884	575
1982/1983	12 053	3 111	394
1983/1984	13 413	3 647	770
1984/1985	14 800	3 810	744
1985/1986	13 581	2 572	362
1986/1987	13 283	2 954	545

Statul a încurajat relaţiile comerciale cu firme străine. De exemplu, proiectul instalaţiei de DAP şi NPK de la Quinhuangdao, în valoare de 1,25 mil. $ s-a realizat de firma Sino-Arab Fertilizer Co. Această companie s-a format prin participarea firmelor: Petrochemical Industries (PIC), Kuwait, SIAPE, Tunisia şi China National Chemical Construction Corp. (CNCCC). Ultima companie a semnat, de asemenea, un contract cu Occidental Chemical Co. pentru producţia acidului fosforic, prin procedeul hemi-hidrat. CNCCC, în plus, a semnat un contract cu Davy McKee pentru construirea unei instalaţii de acid fosforic cu o capacitate de 275 000 t/an P_2O_5 pentru firma Yunnan Xuanwei Chemical Fertilizer Co., în provincia Yunnan. Ca acestea, şi alte instalaţii vor intra în funcţiune, la începutul anilor '90. China are depozite semnificative de roci fosfatice, de exemplu în Yunnan, Guizhou şi Hunan, dintre care, unele au o calitate corespunzătoare pentru a permite producţia îngrăşămintelor de calitate superioară.

Costurile capacităţilor adiţionale de 2,5 mil. t/an P_2O_5 în următorii 10 ani se prevăd să fie între 1,8—2,7 mrd. $. Aceste cheltuieli de investiţie vor fi împărţite, o treime pentru roci fosfatice şi două treimi pentru intrările în funcţiune ale instalaţiilor.

Fertilizer International, nr. 270, 1989, p. 32.

L.P.

Aspecte conjuncturale în industria sulfului, pe plan mondial

În perioada 1967—1978, cererea de sulf pe plan mondial a fost mai mică decît producția, chiar înainte de criza din 1975. Această situație se datorește creșterii imense a producției de sulf recuperat din gaze în Statele Unite, Canada și R. F. Germania și, de asemenea, recuperării sulfului din rafinării în Orientul Mijlociu, Japonia și Statele Unite. Deci, stocul a crescut și, astfel, la sfîrșitul anului 1978 Canada avea un stoc de peste 20 mil. t. Prețul a rămas la un nivel scăzut. Prețul sulfului lichid era de 45 $ în 1967 și 60 $ în 1978. Prețul Tampa era 36 $ în 1967 și 69 $ în 1978. În dolari constanți, aceasta înseamnă că prețul Tampa a fost același în 1967 și 1977. După 1977, zăcămintele de sulf Frasch nu au mai fost exploatate în S.U.A. deoarece au fost considerate neeconomice. Între 1979 și 1980, sulful a devenit insuficient, datorită unor evenimente neașteptate. O iarnă foarte aspră a făcut ca Polonia și Canada să declare „situație critică". Iranul, de asemenea, a declarat situație critică datorită evenimentelor politice și războiul Iran-Irak a izbucnit în septembrie 1980. Toate aceste evenimente au contribuit la scăderea producției de sulf, în timp ce cererea a crescut. Datorită cererii în industria îngrășămintelor chimice, consumul a devenit mult mai mare decît oferta și Canada a devenit unul din principalii furnizori, avînd un stoc serios din anii '70. După acești ani de dezechilibru între cerere și ofertă, în 1987, piața sulfului s-a echilibrat. Principalele caracteristici, în 1987, au fost: intrarea în funcțiune a primului stadiu în imensa instalație din Astrahan, U.R.S.S., devenind astfel, pentru prima oară, al doilea mare producător de sulf după S.U.A.; stocurile principalilor furnizori au fost de aproximativ 14 mil. t, față de 28 mil. t în 1978 și prețurile au scăzut la un nivel inferior. În perioada 1988—1995, elementele principale care vor afecta producția de sulf pe plan mondial sînt: participarea producției „voluntare" (recuperat din gaze, țiței, acid sulfuric) se va reduce; apariția Uniunii Sovietice ca producător principal; regulamente strînse de protecție a mediului înconjurător. Elementele caracteristice ale consumului, în aceeași perioadă, vor fi: efectul regulilor de protecția mediului înconjurător asupra utilizărilor tradiționale ale sulfului; agricultura va fi, la mare distanță, cea mai mare piață; America de Nord și Europa de vest vor continua să piardă din participare pe piața mondială, în timp ce alte regiuni își măresc participarea; comerțul va fi intensificat datorită discrepanței între cerere și ofertă în unele regiuni. Chiar cu începerea extracției din zăcămintele de la Osiek, Polonia, și din Caminada și Comanache Creek din S.U.A. și a potențialului crescut al producției din Irak, producția de sulf Frasch și nativ va rămîne aproximativ aceeași, în 1995 ca în 1987. Aceste noi producții vor putea doar înlocui epuizarea vechilor zăcăminte de sulf Frasch. Nu se prevede nici o creștere a producției de pirite, iar instalațiile de acid sulfuric pe bază de pirite vor fi înlocuite cu instalații pe bază de sulf (U.R.S.S.), iar problemele poluării și ale tratării cenușei nu favorizează dezvoltarea în Europa de vest. Participarea sulfului recuperat în producția mondială va descrește, de la 41% în 1987 (23,4 mil. t), la 34% în 1995 (24,4 mil. t). Prin urmare, producția sulfului recuperat din gaze și țiței și acidul de turnătorie va reprezenta 66% din consum în loc de 59% în 1987.

Cea mai mare creștere o va reprezenta sulful din gaze. Uniunea Sovietică va avea un rol important cu diferite instalații planificate în perioada menționată. Producția U.R.S.S. pe bază de gaze sulfuroase va putea crește la 8—10 mil. t. în 1995 față de 2,5 mil. t în 1987 (în funcție de data intrărilor în funcțiune și de gradul de utilizare a capacităților).

Canada, pînă acum principalul producător de sulf din gaze, va avea, în continuare, un rol important în producția mondială. Producția se prevede să crească, în special, cînd instalația de sulf din apropierea zăcămintelor din Caroline va fi pusă în funcțiune și, ulterior, odată cu dezvoltarea potențială a rezervelor de gaze H_2S și de nisipuri asfaltoase.

Sulful din gaze va crește, de asemenea, semnificativ în Orientul Mijlociu, din gazele asociate sau din gaze acide.

Pe plan mondial, producția de gaze acide se prevede să crească la 23,5 mil. t, în 1995, în comparație cu 15 mil. t, în 1987, în condițiile economice actuale.

A doua sursă de sulf recuperat provine de la desulfurarea țițeiului. Nivelul sulfului produs depinde de prețul țițeiului și de conținutul de H_2S din acesta. Se prevede ca producția de sulf recuperat din țiței să continue să crească pe plan mondial, ajungînd în 1995 la 10 mil. t, față de 8 mil. t în 1987. Principalele regiuni producătoare sînt S.U.A., Europa de vest și Orientul Mijlociu.

A treia sursă de sulf recuperat este sulful provenit din instalațiile de acid sulfuric. Producția de sulf din această sursă a crescut și se prevede să continue să crească, datorită intensificărilor regulilor de control ale poluării cu substanțe nocive, în Europa de vest, și, de asemenea, datorită noilor operațiuni în domeniul cuprului care vor începe în Chile, Mexic, S.U.A. și Africa de Sud, în scurt timp, și, probabil, în Asia, pe termen mai lung. În țările socialiste din Europa, o mare atenție se dă problemei poluării și, producția sulfului recuperat din instalațiile de acid sulfuric se prevede să crească. Producția mondială a sulfului din această sursă se prevede să ajungă la 13 mil. t pînă în 1995, față de 10,5 mil t echivalent sulf, în 1987.

Producția totală de sulf din Uniunea Sovietică a fost în anul 1987 de 10,2 mil. t. Producția de la Astrahan a început în 1987. Stadiul al II-lea s-a apreciat că va intra în funcțiune pe la mijlocul anului 1989, iar stadiul al III-lea, mai tîrziu.

Alte instalații de sulf sînt în curs de a fi construite sau se vor construi la Tenghiz. Acestea vor mări producția de sulf din gaze la 8—10 mil. t. Pe baza acestor planificări, producția totală din U.R.S.S. se prevede să ajungă la 15—17 mil. t. R.P.Polonă este o altă importantă sursă de sulf, cu o producție de 4,9 mil. t. Zăcămîntul de la Osiek este prevăzut să fie exploatat în 1990—1991. Odată cu începerea exploatării acestui zăcămînt, producția de sulf a Poloniei va ajunge la aproximativ 5 mil. t (Noul zăcămînt va înlocui zăcămîntul epuizat de la Gryzbow). Ținînd cont de dezvoltările planificate din U.R.S.S. și Polonia, țările socialiste din Europa vor reprezenta aproximativ un sfert din producția mondială, în loc de 29%, în 1987, iar America de Nord s-ar putea să piardă locul întîi pe plan mondial.

Perspectivele producției și consumului de sulf pe plan mondial sînt date în tabelul 1, în mil. t:

Tabelul 1

	1987	1990	1995
Producția	56,9	64	70,9
Consumul	57,5	62	71,0
Surplus/deficit	−0,6	+2,0	0

Principalul domeniu de utilizare a sulfului pe plan mondial, este industria îngrășămintelor cu fosfor prin producția acidului fosforic de cale umedă. În anul 1987, agricultura reprezenta o piață de aproximativ 33 mil. t pentru sulf și s-ar putea să crească la 44 mil. t, avînd în vedere progresul realizat în recunoașterea sulfului ca substanță nutritivă odată cu deficiența constatată în sol pe plan mondial. Se prevedea o creștere de 3 mil. t sulf pentru această piață. Cea mai mare creștere se va înregistra în Asia, America de Nord și America Latină. În anul 1995, agricultura va reprezenta 62% din consumul total de sulf, pe plan mondial (57,5% în 1987), și această tendință de creștere va continua.

Considerînd că numărul țărilor consumatoare este în creștere și că instalațiile noi și mari de îngrășăminte cu fosfor se află lîngă sursele de fosfați, comerțul cu sulf va fi intensificat. Relațiile comerciale în contra partidă vor fi probabil, de asemenea, intensificate, datorită importanței furnizorilor din țările socialiste din Europa și a țărilor în curs de dezvoltare. În tabelul 2 se prezintă situația sulfului, pe plan mondial, exclusiv țările socialiste din Europa (mil. t):

Tabelul 2

	1987	1990	1995
Producția	39,9	43,4	47,9
Consumul	41,8	44,7	50,0
Deficitul	−1,9	−1,3	−2,1

Deficitul, în această situație, este permanent. Tradițional, țările capitaliste importă sulf din Polonia (tabelul 3) și exportă în alte țări socialiste din Europa (tabelul 4) (mil. t):

Tabelul 3

	1987	1990	1995
Import din Polonia	1,9	1,6	1,8

Tabelul 4

	1987	1990	1995
Export în celelalte țări socialiste din Europa	0,451	0,3	0,3

Prevederea situației aprovizionării, pe plan mondial (exclusiv țările socialiste din Europa), este prezentată în tabelul 5. (mil. t);

Tabelul 5

	1987	1990	1995
Producția	39,9	43,4	47,9
Importul	+1,4	+1,3	+1,5
Total aprovizionare	41,3	44,7	49,4
Cererea	41,8	44,7	50,0
Deficitul	−0,5	0	−0,6

Deficitul se prevede să dispară în 1990, dar pînă în 1995 va apare din nou.

Sulphur, nr. 200, 1989, p. 26.

L.P.

Hîrtie pentru computere și hîrtie de copiat

Piața pentru computere și hîrtie de copiat va contribui la creșterea vînzărilor pentru celuloză și hîrtie în următorii ani. Ponderea de celuloză sulfat înălbită și celuloză mecanică va crește, de la 31,7 și, respectiv, 33,2%, în 1987, pînă la 33,8% și, respectiv, 32,3%, în 1992. Pentru înălbire se încearcă alternativele cu clor. Reciclarea hîrtiei uzate a crescut, de la 15, la 17,5 mil. t. Aceasta impune mărirea necesarului de agenți „De-inking" și „De-filling" și se vor dezvolta substanțe chimice pentru înlocuirea actualelor cerneluri de imprimare și a lianților. Ca adezivi, se utilizează, pe scară tot mai mare, emulsiile de rășini alcaline în loc de sulfat acid de aluminiu. Vitezele mari ale mașinilor de prelucrare, necesită utilizarea unor agenți antispumanți.

În tabelul 1, se prezintă situația chimicalelor pentru celuloză și hîrtie, în țările Europei de vest.

Tabelul 1

Chimicale pentru celuloză și hîrtie, în țările Pieței comune	1988	1992
	cifra de afaceri, mil. $	
Chimicale de descompunere și înălbire	285	317,3
Aditivi pentru mașini	755,7	905
Agenți de acoperire	682	836,5
Total chimicale	1 860	2 200
	consum, în tone	
Sulfat de aluminiu	149 000	128 000
Emulsii de rășină	98 000	129 000
	cifra de afaceri, mil $	
Chimicale pentru prelucrare, în cîteva țări	1987	1992
R. F. Germania	560,5	675,4
Franța	384,3	440,9
Marea Britanie	200	268,8

Europa Chemie, nr. 23, mar. 1989, p. 131.

L.P.

Consumul de materiale plastice în țările capitaliste dezvoltate, în anul 1988

În perioada 1980—1988, consumul de materiale plastice din Statele Unite a crescut cu 60%, trecînd, de la 16,2 la 25,9 mil. t. Cea mai mare creștere a înregistrat-o polipropilena, a cărei participare pe piață a crescut, de la 10, la 13%, față de polietilena de densitate joasă, a cărei participare a scăzut, ajungînd la 17%, față de 21% în 1980, fiind încă pe primul loc în 1988.

Tabelul 1

PARTICIPAREA PRINCIPALELOR SORTIMENTE, ÎN CONSUMUL TOTAL DE MATERIALE PLASTICE, ÎN STATELE UNITE, %

Sortimentul	1980	1988
Polietilenă de densitate joasă	21	17
Policlorură de vinil	15	15
Polietilenă de densitate înaltă	12	14
Polipropilenă	10	13
Polistiren	10	9
Alte materiale plastice și rășini sintetice	32	32

În Europa de vest, consumul de materiale plastice a ajuns în 1988, la aproximativ 20 mil. t.

Consumul de polipropilenă a crescut cu 12,9%, în perioada 1980—1988, iar cel de polietilenă de densitate înaltă, cu 10,6%. Sectorul cel mai dinamic pentru polipropilenă este cel al filmelor (+13,3%) și a produsului de formare prin injecție (+14%). Pentru polietilena de densitate înaltă,

Tabelul 2

CONSUMUL DE MATERIALE PLASTICE, ÎN EUROPA DE VEST, mii t

Sortimentul	1987	1988	Creștere, %
Polietilenă de densitate joasă și liniară	4 765	4 958	+ 4,0
P V C	4 609	4 914	+ 6,6
Polietilenă de densitate înaltă	2 312	2 556	+10,6
Polipropilenă	2 610	2 947	+12,9
Polistiren	1 507	1 623	+ 7,7
Polistiren expandabil	472	493	+ 4,4
Poliuretani	1 264	1 314	+ 4,0
A B S	452	465	+ 2,9
Rășini poliamidice	280	300	+ 7,1
Rășini acrilice	180	191	+ 6,1

Tabelul 3

PARTICIPAREA PRINCIPALELOR SORTIMENTE ÎN CONSUMUL TOTAL DE MATERIALE PLASTICE, ÎN EUROPA DE VEST, %

Sortimentul	1980	1988
Polietilenă de densitate joasă	32	29
Policlorură de vinil	33	29
Polipropilenă	10	17
Polietilenă de densitate înaltă	13	15
Polistiren	12	10

continuă expansiunea materialului de suflare, care a înregistrat o creștere de 10,8% în perioada menționată. În Japonia, consumul celor cinci materiale termoplastice de bază a ajuns la aproximativ 6,7 mil. t în anul 1988. Domeniile principale de utilizare sînt industria de construcții și de automobile. Consumul de polietilenă de densitate joasă convențională și liniară a crescut cu 14% (+170 mii t). Policlorura de vinil a rămas un polimer important, cu o creștere de 6,0% ajungînd la un consum de 1 750 000 t. Cu o creștere de aproape 10% (1,6 mil. t), polipropilena ocupă, în Japonia, al doilea loc. Succesul acestui polimer în Japonia se datorește dezvoltării formării prin injecție, iar exportul acestui material a crescut cu 40%, ajungînd la 130 mii t, în 1988.

Materie Plastiche ed Elastomeri, nr. 3, 1989, p. 106.

L.P.

Producția de policarbonați a firmei Bayer

Firma Bayer va investi pînă în 1994, aproximativ 740 mrd. lire, pentru a-și mări capacitatea de producție a instalațiilor de policarbonați în Europa de vest și Statele Unite. Capacitatea totală va ajunge, astfel, la 270 mii t/an. Aceste dezvoltări se datoresc cererii din ce în ce mai mari de policarbonat Makrolon, Bayblend și Makroblend. Într-o perioadă scurtă, cu o conjunctură favorabilă, consumul mondial de policarbonați produși de firma Bayer va crește, în medie, cu 60%/an. 3/4 din cantitate vor fi destinate pieților din Europa de vest și America de Nord.

În ultimii ani, în instalația firmei Bayer de la Uerdingen, capacitatea de producție a înregistrat o creștere progresivă și, în prezent (1989), a ajuns la 100 mii t/an. A doua mare instalație a firmei Bayer, de policarbonați, este în Europa de vest, la Anvers. Capacitatea acesteia se prevede să ajungă la 70 mii t/an. În prima fază, capacitatea va fi de 23 mii t/an în 1989. În a doua fază, se prevede o dublare a capacității (46 mii t/an), care va intra în funcțiune în anul 1991. În același timp, cu această a doua fază de extindere a capacității de policarbonați, este proiectată să intre în funcțiune la Anvers și o instalație de bis-fenol. A treia fază a proiectului de extindere este în studiu și va mări capacitatea totală a instalației, ajungînd la 70 mii t/an.

Firma Bayer este al doilea producător de policarbonați în S.U.A., avînd o capacitate de 73 mii t/an în această țară. Firma are în plan un proiect de extindere în două faze, care se va încheia în 1989 și 1990. Odată cu intrarea în funcțiune a acestei instalații, capacitatea de producție de policarbonați a firmei Bayer în S.U.A. va ajunge la 100 mii t/an.

Materie Plastische ed Elastomeri, nr. 3, 1989, p. 119.

L.P.

Perspectivele vînzărilor de fibre carbon

Numeroase domenii de aplicare ale fibrelor carbon se datoresc caracteristicilor lor fizice și chimice deosebite. Aceste caracteristici derivă din structura complexă existentă a carbonului natural și sintetic. Perspectivele vînzărilor de fibre carbon, pe plan mondial, sînt următoarele, tone:

Regiunea	1987	1990	1995
Europa	790	1 130	2 300
Orientul Îndepărtat	1 500	2 100	2 800
Statele Unite	2 700	3 450	6 200
Total	4 560	6 680	11 300

Materie Plastiche ed Elastomeri, nr. 3, mar. 1989, p. 152.

L.P.

Dezvoltarea industriei chimice în R. P. Polonă

După stagnarea din cincinalul 1981/1985 (creșterea medie din industria chimică + 0,1% an) și o rată de creștere de 2,7% în 1986, industria chimică poloneză cunoaște o nouă dezvoltare, în 1987; ritmul de creștere a fost de 4,9%, iar în 1988 de 6%.

La unele produse chimice, dezvoltarea este mai mare decît media:

Producția chimică din Polonia în 1987 și 1988, mii t	1987	1988	Modificări, %
Acid sulfuric (100%)	3 149	3 166	+ 0,5
Hidroxid de sodiu (96%)	440	462	+ 5,1
Îngrășăminte cu azot (N)	1 543	1 622	+ 5,1
Îngrășăminte cu fosfor (P_2O_5)	943	962	+ 2,1
Pesticide	41	45	+10,1
Materiale plastice	641	720	+12,4
din care PVC	145	189	+30,1
Cauciuc sintetic	117	127	+ 9,2
Fibre chimice	237	245	+ 3,2
din care fibre sintetice	162	168	+ 4,2

Extracția materiilor prime din 1988 nu a fost satisfăcătoare. Cantitatea de lignit a fost de 193 mii t, adică ±0 față de anul precedent; cantitatea de cărbune brun a fost de 73,5 mil. t (+0,4%) și de gaze naturale, de 5,714 mrd. m³ (−1,2%). Producția de energie electrică a fost de 144 mrd. kWh (−1,4%). Prelucrarea petrolului a crescut cu 4,9%, la 15,0 mil. t, dar nu este suficientă pentru acoperirea necesarului, care este de aproximativ 20—24 mil. t/an.

Europa Chemie, nr. 14, 18 mai 1989, p. 218.

L.P.

• tehnico-ştiinţifice

Recuperarea căldurii în instalaţiile de acid azotic. II

Presiunea înaltă are un efect advers asupra eficienţei în stadiul de combustie a amoniacului. Intensitatea reacţiei asupra suportului metalic este mare, ducînd la creşterea temperaturii, grad la care platina se pierde din suportul catalizatorului prin volatilizare. Incidenţa efectului reacţiilor care nu produc oxid de azot este de asemenea, oarecum, mărită. Astfel, într-un arzător la presiune atmosferică pentru amoniac, temperatura suportului este de 790—850°C, eficienţa conversiei ($NH_3 \rightarrow NO$), de 97—98% şi rata de pierdere a platinei, de 0,05—0,07 g/t HNO_3, în timp ce, într-un arzător care funcţionează la 10,5 bari, valorile corespunzătoare sînt: aproximativ 940°C, 94—95% şi, respectiv, 0,3—0,35 g/t. Durata de viaţă a suportului catalizatorului variază, de la 6, la 12 luni pentru arzătorul la presiune atmosferică, la mai puţin de 1,5—2 luni pentru arzătorul la 10,5 bari; în ultimul caz, folosirea recuperării sistemului în aval de catalizator pentru a opri pierderea platinei este efectiv obligatorie, nu numai pentru a preveni pierderea platinei valoroase ci, de asemenea, pentru a interveni împotriva posibilităţii ca platina să fie depozitată în partea inferioară a instalaţiei unde este acidul azotic lichid. Totuşi, sînt avantaje în cazul funcţionării arzătorului sub presiune, care compensează costurile mari ale platinei şi consumul de amoniac. Volumul gazului este mic, astfel dimensiunea echipamentului poate fi proporţional redusă. Aceasta măreşte capacitatea de producţie la un detaliu al echipamentului (de exemplu la arzătorul de amoniac), care nu poate fi fabricat satisfăcător la dimensiuni mari, ci la o anumită dimensiune. O instalaţie poate fi făcută mai eficientă din punct de vedere termic, nu numai pe seama temperaturii de combustie înaltă, ci şi prin transferul bun de căldură în angrenajul recuperării căldurii. Dacă dimensiunile echipamentului sînt mici, permit o capacitate mare într-o singură treaptă şi construirea instalaţiei este, deci, în general, mai economică. În prezent, arzătoarele la presiune atmosferică sînt efectiv perimate. Multe instalaţii de acid azotic, pe plan mondial, sînt bazate pe tehnologia pusă la punct fie în Europa de vest, fie în S.U.A.

Tehnologiile au evoluat oarecum diferit în aceste două zone, în principal pe seama diferenţelor în ceea ce priveşte condiţiile economice dominante şi programul pentru introducerea controlului poluării cu oxizi de azot. În Statele Unite, pînă la prima criză a energiei din 1973/74, preţurile materiilor prime şi ale amoniacului erau atît de scăzute, încît eficienţa amoniacului era considerată de mică importanţă şi capitalul circulant era subordonat concernului principal care deţinea cheltuielile de investiţie iniţiale al instalaţiei, cît se poate de scăzute. În aceste condiţii, s-au dezvoltat, la scară industrială, instalaţiile care utilizau procedeul la presiune înaltă pentru obţinerea acidului azotic, cu arzătorul şi absorberul funcţionînd între 8—12 bari. În Europa de vest, pe de altă parte, unde energia şi prin urmare, amoniacul, erau convenţional mult mai scumpe, s-a acordat o mare importanţă eficienţei conversiei amoniacului. Însă, pentru a beneficia de compactizare şi eficienţă termică prin etanşare, s-a adoptat o presiune, de compromis, de 3,5—5 bari. Acest nivel de presiune a fost posibil, utilizînd două turnuri de absorbţie-oxidare în serie pentru a atinge nivelul de gaz rezidual NO_x 1 000 p.p.m.v, care, la acel timp, a fost considerat acceptabil să fie descărcat în atmosferă. Într-un arzător funcţionînd la 3,5 bari, temperatura suportului era de aproximativ 870°C, eficienţa conversiei amoniacului, de 96—97% şi rata de pierdere a platinei, de aproximativ 0,14—0,18 g/t HNO_3, corespunzînd la o durată de viaţă a sitei de 3—6 luni. Odată cu apariţia regulilor stricte legate de poluarea mediului, proiectanţii europeni au mărit presiunea în secţia de absorbţie la nivelele utilizate în Statele Unite, însă, în general, ei au avut tendinţa să proiecteze arzătoare cu presiune medie. Gazul de combustie de la arzătorul amoniacului conţine, nu numai oxid nitric, ci, de asemenea, o considerabilă cantitate de umiditate. Cînd gazul este răcit şi începe oxidarea oxidului de azot, această umiditate reacţionează cu dioxidul de azot format, producînd vapori de acid azotic în fluxul de gaz. Pentru a atinge eficienţa absorbţiei cerute în turnul de absorbţie şi în instalaţia cu dublă presiune şi eficienţa maximă în compresorul cu gaz nitros, este necesar să se răcească fluxul de gaz sub punctul său de condensare, ceea ce înseamnă că se formează un condensat care conţine acid azotic. Acesta este, însă, corosiv, de aceea echipamentul şi liniile de gaze trebuie construite din materiale corespunzătoare, rezistente la coroziune. În fază de vapori, totuşi, acidul azotic nu este corosiv şi materialele rezistente la acid nu sînt, în general, necesare cînd nu este nici o posibilitate de a se forma condensat, cu excepţia angrenajului final de recuperare a căldurii la temperatură foarte înaltă, cînd survin probleme speciale, cum ar fi nitrarea. Din două motive este important de a păstra concentraţia condensatului pe cît este posibil, mai scăzută. Primul motiv, cu cît este mai concentrat, cu atît va fi mai corosiv; al doilea motiv, cu cît este mai mare concentraţia acidului azotic în curentul de gaz, cu atît va fi mai înalt punctul de condensare al gazului.

Costurile fabricării acidului azotic depind de cîteva variabile importante cum ar fi cheltuielile de investiţii, consumul de amoniac, consumul de platină şi recuperarea energiei din produsele secundare. În funcţie de specificul procedeului utilizat, consumul de amoniac este, de obicei, cuprins între 0,28 şi 0,29 t/t HNO_3, reflectînd o eficienţă generală de 93—97%. La preţurile curente ale amoniacului, aceasta reprezintă un cost de aproximativ 30 $/t HNO_3. Pierderea catalizatorului de platină, cuprinsă între 0,1 şi 0,3 g/t HN_3, depinde de tipul procedeului şi de nivelul recuperării. Deoarece platina este un element scump, valorînd aproximativ 20 $/g, la producătorii de acid azotic, nivelul net al pierderilor constituie un impact semnificativ asupra costurilor generale de producţie. Oxidarea amoniacului şi absorbţia oxizilor de azot în apă sînt reacţii exoterme şi, la un nivel înalt, căldura dezvoltată poate fi folosită. Cantitatea totală de căldură de reacţie declanşată în timpul conversiei amoniacului în acid azotic este de aproximativ 6,9 MJ/t şi treapta de oxidare este efectuată la aproximativ 900°C. Acesta este un nivel înalt de căldură şi reprezintă potenţialul mare pentru recuperarea la valoare înaltă. Din contra, secţia de absorbţie a procesului, realizează o creştere de mai puţin 50% din căldura totală furnizată şi această căldură este produsă la o temperatură mult mai scăzută şi în mai multe stadii. Necesitatea răcirii gazului de proces între arzător şi secţia de absorbţie, înseamnă că poate fi recuperată căldura de reacţie în sistemul de cazane de abur. Cazanele acvatubulare (cu ţevi de apă) pot fi utilizate pentru acest scop în sistem de presiune medie, în timp ce cazanele ignitubulare (cu ţevi de flacără) sînt de obicei în sisteme la presiune înaltă.

Căldura la nivel scăzut, disponibilă în absorber, poate, de asemenea, să fie utilizată pentru preîncălzirea amoniacului. Producţia actuală de abur „exportat" depinde de tipul de procedeu; în instalaţiile existente, poate fi cuprinsă între 0,2 t/t HNO_3, în instalaţiile vechi, şi puţin peste 1,0 t/t HNO_3, în cele mai moderne. Procedeele moderne folosesc temperatură şi presiune înaltă, recuperează aburul la nivel înalt sau dirijează energia electrică prin utilizarea supraîncălzitoarelor cu abur şi generatoarelor cu turbină. Eficienţa economică a acestora depinde de „valoarea" aburului sau a energiei electrice. Unele procedee sînt capabile, de exemplu, să producă abur la peste 40 bari sau chiar la peste 60 bari. Se poate aprecia că, în multe circumstanţe, aceasta reprezintă o considerabilă eficienţă economică, în comparaţie cu costul materiei prime, amoniacul. După cum s-a mai menţionat, nivelul actual al recuperării energiei variază mult; măsurat în echivalent abur poate fi cuprins între 0,2 şi 1,0 t/t HNO_3. Pentru o instalaţie nouă, producînd 500 t/zi HNO_3 100%, cheltuielile de investiţii sînt cuprinse între 15 şi 20 mil. $ în

funcţie de tipul procedeului şi de alţi factori, ca de exemplu: gradul la care oxizii de azot trebuie să fie îndepărtaţi din gazele reziduale. Capitalul adăugat per tona produsă este, deci, de ordinul 20$. Criteriile proiectării sînt concentrate pe optimizarea parametrilor costurilor majore ca şi pe alte necesităţi, cum ar fi regulile de control ale poluării. Metoda cea mai eficientă şi care este folosită cel mai des în prezent, utilizează site de recuperare cu aur/paladiu amplasate sub suporturile de catalizator. Aceste site „captatoare" pot absorbi o cantitate de platină egală cu pînă la 80% din greutatea sitei şi se realizează recuperări ale platinei în proporţie de 80%. Totuşi, sitele de recuperare pierd o anumită cantitate de paladiu în timpul acestui proces. Utilizînd o astfel de metodă, procedeele de oxidare la presiune înaltă, care pot avea pierderi mai mari de 0,4 g catalizator/t HNO_3, pot raporta în prezent pierdere de platină de aproximativ 0,1 g/t.

Nitrogen, nr. 177, 1989, p. 25.
Fertilizer International, nr. 272, 1989, p. 41.

L.P.

Perfecţionări ale tehnologiei de recuperare a căldurii în instalaţiile de olefine

Piroliza naftei sau a motorinei, pentru a produce etilenă şi propilenă pentru polimeri, este cunoscută. Piroliza are loc la temperaturi înalte, de 800–850°C. Un procedeu mai nou conduce la perfecţionarea recuperării căldurii în instalaţiile de olefine. Noua tehnologie (Linnhoff), a permis descoperirea temperaturilor aşa numite „praguri", care divid scala temperaturii într-un proces, în două părţi. Dacă există un prag într-un proces (nu toate procesele au un prag), căldura de la sursele exterioare poate fi furnizată în proces la o temperatură deasupra pragului şi trebuie să fie îndepărtată din sistem prin răcire, numai la o temperatură sub prag. Dacă se doreşte un consum minim de energie pentru încălzire şi răcire de la surse exterioare, nu este permisă ajustarea fluxului procesului peste prag şi adăugarea căldurii la sistem din surse exterioare sub temperatura de prag. Principala sursă de căldură în această tehnologie este căldura conţinută în gazul de piroliză. Acest flux cald este împărţit în patru fluxuri calde (H_1-H_4). Principalul flux rece este C_1 care reprezintă consumul de căldură pentru generarea aburului tehnologic. Rezultatele echilibrelor entalpiei, după metoda Linnhoff, pentru calcularea temperaturilor de prag sînt prezentate în tabelul 1. De exemplu, echilibrul entalpiei în intervalul de temperaturi 450–170°C se calculează astfel:

$$[mc_p(450-170)]_{H1}+[mc_p(190-170)]_{H4}-(m\Delta H)_{C1}=404+68040-104144=$$
$$=-35700\ kW$$

Diferenţa de temperatură ΔT, între fluxul cald şi rece este, în general, facultativ şi este considerată de 10°C. Căldura conţinută în fluxul cald, sub 170°C. poate fi utilizată pentru obţinerea aburului tehnologic, care este generat la 160°C În tabelul 1, în coloana 3, intrările necesare ale fluxului de căldură, în kW, sînt arătate la nivelele temperaturilor date. Din cauza necesarului de căldură, în fluxul cald, la nivel de 450 pînă la 170°C, trebuie să se adauge 35 700 kW, din surse externe (abur de presiune medie) pentru stabilirea echilibrului între sursa de căldură şi consumul acesteia. Ieşirea de la acest nivel (coloana 4 din tabel) pînă la nivelul temperaturii 170–120°C este, atunci, zero. Nu există nici o variaţie de temperatură la 170°C, această temperatură reprezentînd pragul. Este necesar de a menţiona că valoarea pragului este indicată pe scala temperaturilor fluxurilor calde şi depinde de diferenţa de temperatură între fluxul cald şi rece, ΔT.

În schemele convenţionale apar două abateri de la regula tehnologiei cu prag. Aburul de presiune joasă este utilizat la preîncălzirea apei tehnologice în instalaţia de stripare. Aceasta înseamnă că fluxul de căldură suplimentară este adăugat la sistem la o temperatură sub prag. Căldura de condensare a aburului de presiune joasă trebuie scoasă din sistem utilizînd apa de răcire. De asemenea, nu se respectă regula conform căreia nu trebuie să se transfere nici un flux de căldură la temperatura de prag. Uleiul de răcire nu trebuie să fie răcit sub 170°C cu ajutorul hidrocarburilor în schimbătorul de căldură. În cazul în care raportul de reflux este mai mare decît se aşteaptă, refluxul de benzină de piroliză poate duce la creşterea consumului de abur de presiune medie pentru obţinerea aburului de proces. O anumită parte din refluxul către coloana cu ulei de răcire se evaporă peste temperatura de prag, ceea ce duce la scăderea producerii aburului tehnologic în boilerul I. Din acest motiv, consumul real de medii de răcire şi încălzire este mult mai mare decît valorile minime din tabelul 1. Reproiectarea diagramei tehnologice trebuie să se facă în concordanţă cu principiile tehnologiei de prag. În primul rînd, trebuie să se introducă un nou flux în schema tehnologică convenţională, care să permită preîncălzirea hidrocarburilor şi a apei tehnologice cu ajutorul căldurii din gazul de piroliză. În boilerele pentru generarea aburului tehnologic trebuie să se amestece gazul de piroliză şi uleiul de răcire astfel încît temperatura gazului de piroliză şi a uleiului de răcire, care ies din boilere, să fie de 170°C. Aplicarea acestei soluţii ar elimina influenţa negativă a refluxului de la coloana cu ulei de răcire (*A*) asupra generării de abur tehnologic. Ar urma înlocuirea coloanei *A* cu o coloană *A'* în proces. Compoziţia uleiului care circulă în această coloană este similară cu cea din schema convenţională. Conţinutul de căldură al gazului de piroliză între 170–130°C permite preîncălzirea hidrocarburilor şi a apei tehnologice, la 110°C. Schimbarea tehnologiei de recuperare a căldurii gazului de piroliză poate duce la scăderea consumului de medii de răcire şi încălzire pînă aproape de nivelul teoretic din tabelul 1. Aceasta reprezintă o scădere cu aproximativ 20% a consumului de abur şi o scădere de circa 11% a mediului de răcire.

Hydrocarbon Processing, **68**. nr. 2, 1989, p. 47.

L.P.

Tabelul 1

Intervalul de temperatură (scala temp. fluxului cald), °C	Balanţa termică, kW	Intrări, kW	Ieşiri, kW
450–170	−35 700	35 700*	0
170–120	+13 160	0	131 60
120–110	+ 2 271	13 160	154 31
110–100	+91 371	15 431	106 802
100–90	− 1 880	106 802	104 922
90–80	+ 981	104 922	105 903
80–70	−43 551	105 903	62 352
70–30	+ 3 116	62 352	65 468**

* De la abur
** La mediul de răcire (apă şi aer)

Recuperarea butenelor

O mare cantitate de hidrocarburi C_4 sînt produse în instalaţiile de cracare cu abur şi de cracare catalitică. O parte din aceste fracţii C_4 sînt izolate pentru a fi utilizate ca materie primă. De exemplu, butadiena poate fi izolată prin extracţie. Izobutena poate fi combinată selectiv cu metanolul pentru a produce MTBE. În prezent, numai cîteva instalaţii pe plan mondial utilizează rafinat C_4 rezidual (Rafinat 2), ca materie primă chimică. O mare parte din „Rafinat 2" este utilizată drept combustibil. Pînă acum, o mare parte a efortului şi a cheltuielilor au fost necesare pentru separarea butenei-1 şi butenei-2, din cauza punctelor lor de fierbere, care sînt foarte apropiate faţă de ale altor fracţii C_4. Însă, în prezent, este pus la punct un procedeu de distilare extractivă, procedeul Butenex, în care un solvent modifică presiunile de vapori ale butanilor şi butenelor, înlesnind, astfel, separarea prin distilare. Solventul este un amestec din grupa morfo-

linei, este fabricat pe scară industrială şi nu este scump. La o concentraţie mare a solventului în rafinat, curbele presiunii de vapori diferă mult. Totuşi, costurile de investiţie ale procesului se măresc odată cu creşterea în volum a solventului folosit. S-a determinat un optimum economic pentru proiectarea unor instalaţii la scară industrială. Procedeul utilizat necesită un consum redus de utilităţi şi costuri de investiţii reduse la o înaltă puritate a produsului. Au fost prevăzute echipamente adiţionale pentru recuperarea urmelor de solvent din butani şi pentru regenerarea solventului prin distilare. Materialul de alimentare, rafinatul 2, este încărcat în coloana de distilare extractivă. Solventul este introdus prin partea superioară a acestei coloane. Amestecul de butani curge prin partea de sus a coloanei şi, după condensare, este condus la limita bateriei. Amestecul de solvent şi butene, produs în coloana de distilare extractivă, curge pe la partea inferioară într-o coloană de stripare, unde butenele sînt separate de solvent. Butenele sînt descărcate pe la partea superioară a coloanei de stripare. După condensare un curent de scindare este reciclat la partea superioară a coloanei, ca reflux. Produsul este transportat în instalaţia de separare a butenei. La partea inferioară a coloanei de stripare, se află solventul, cu conţinut scăzut în butene şi după schimbul de căldură este înapoiat la partea superioară a coloanei de distilare extractivă. Cererile fac ca puritatea produsului să varieze în funcţie de utilizările ulterioare. Această necesitate de puritate şi compoziţia disponibilă a rafinatului 2 au o importanţă decisivă în determinarea unei căi optime de separare a componentelor. Chiar urmele de hidrocarburi nesaturate interacţionează în timpul prelucrării ulterioare a butenei-1. Pentru a păstra specificaţia produsului este necesară pretratarea Rafinatului 2 prin hidrogenare selectivă. Instalaţia utilizată pentru acest scop necesită investiţii mici. Produsele conţinute în Rafinatul 2 sînt prelucrate pentru a obţine următoarele produse finale: *i*-butenă (utilizată pentru: propelant pentru aerosoli, alchilat pentru creşterea cifrei octanice, *terţ*-butil-alcool), butenă-1 (utilizată pentru: comonomer pentru polietilenă, polibutenă), *n*-butan (pentru: acid maleic, propelant pentru aerosoli, solvent pentru polimerizare în suspensie), butenă-2 (via procedeul Octol, oligomerizarea olefinelor C_8-C_{12}, acestea sînt apoi transformate la plastifianţi speciali şi în mediu biologic uşor degradabil, substanţe active de suprafaţă neionice).

Dintre aceste produse, se va descrie mai jos recuperarea butenei-1 şi butenei-2. După separarea butadienei şi izobutenei, Rafinatul 2 este separat într-o fracţie butenă şi o fracţie butan, prin distilare extractivă Butenex. Butena-1 şi butena-2 sînt separate într-o instalaţie de distilare. Datele tehnice ale instalaţiei de distilare extractivă incluzînd unitatea de separare a butenei sînt prezentate în tabelul 1. Costurile investiţiilor incluzînd solventul sînt de aproximativ 38 $/t materie primă (U.S. Gulf Coast, 1987).

Dacă se doreşte separarea tuturor olefinelor C_4, din parafinele C_4, este necesar să se utilizeze un solvent cu selectivitate înaltă adecvată pentru a reduce, de asemenea, presiunea de vapori a izobutenei. *i*-Butena, ca un component cu punct scăzut de fierbere, poate fi desigur separată din izobutenă. Nu este posibil să se separe, prin distilare, izobutena din amestecul de olefine recuperate cuprinzînd izobutenă, butenă-1 şi butenă-2. Izobutena poate fi separată numai împreună cu butena-1. Chiar cînd izobutena este în amestec cu solventul, separarea prin distilare nu este posibilă.

Într-o instalaţie, după separarea izobutanului şi a butenei-1 din Rafinatul 2 prin distilare, este produsă octena din butena-2 prin încărcarea amestecului de *n*-butan/butenă-2 într-o instalaţie de oligomerizare. Totuşi, în această reacţie concentraţia butenei-2 este de aproximativ 30%. Butena-2 nereacţionată în oligomerizare poate fi separată într-o instalaţie de distilare extractivă Butenex şi recirculată în proces pentru îmbunătăţirea randamentului de butenă-2.

Datele prezentate se referă la o instalaţie de distilare extractivă Butenex pentru separarea butenelor din butani, cu o capacitate de 44 000 t/an amestec de hidrocarburi C_4 (Rafinat 2).

Hydrocarbon Processing, 68, nr. 1, 1989, p. 71.

L.P.

Tabelul 1

DATE TEHNICO-ECONOMICE ÎN RECUPERAREA BUTENEI-1 ŞI BUTENEI-2

	Alimentare t în greut., %	Produsele, % în greutate		
		butani	butenă-1	butenă-2
Componente				
i-Butenă	25,6	43,5 (98,9)*	—	—
n-Butenă	32,7	54,5	0,2	3,6
Butenă-1	26,6	1,8	99,6 (95,6)*	0,5
Butenă-2	15,1	0,2	0,2	95,9 (99,1)*
Utilităţi, mat. primă				
Căldura necesară, G cal			0,76	
Energie electrică, kWh			27	
Apă de răcire (creştere 10°C), m^3			15	
Solvent, g			< 20	

* Randamentul procentual din această porţiune. Solvent în fiecare produs, < 1 p.p.m.

BIOTEHNOLOGIE

Bioinformatică. I

Bioinformatica: informatica sistemelor vii sau informatica biosistemelor. Această definiţie este cea mai cuprinzătoare, dar, prin caracterul ei foarte general (întotdeauna se tinde spre gradul maxim de generalizare cînd se urmăreşte o definiţie), este, în acelaşi timp, şi una care obligă la numeroase precizări şi nuanţări. Acest fapt este, în cazul de faţă, cu atît mai necesar, cu cît noţiunea corespunde unui concept relativ nou care a determinat, în lumea contemporană, o adevărată revoluţie în gîndire şi în modul curent de viaţă al tuturor societăţilor umane. Este vorba de conceptul de informaţie. Influenţa acestui concept asupra desfăşurării vieţii cotidiene este mai mult decît evidentă. Pe plan conceptual, în momentul de faţă, definirea materiei prin masă şi energie este considerată cel puţin incompletă (dacă nu chiar vicioasă) în absenţa informaţiei. Azi, este de neconceput să se vorbească despre masă şi energie ca forme de manifestare a materiei excluzînd informaţia. Universul material în care trăim a încetat să mai aibă bidimensionalitatea masă-energie, el a devenit tridimensional: masă-energie-informaţie. În acest sens, în fizica modernă, străbat accente de o mare forţă conceptuală materializate în ipoteze de o acută actualitate. Considerînd lucrările lui S. W. Hawking şi J. Hartle asupra relativităţii generalizate şi cosmologiei Universului timpuriu, sîntem obligaţi să reconsiderăm atitudinea noastră nu asupra, noţiunii, ci a stringenţei realităţii pe care o constituie informaţia. Nimic, în lumea în care trăim, nu se mai poate defini, decît în sistemul ternar materie-energie-informaţie. Totul are structură materială, tot ce este material poartă în sine o încărcătură energetică, dar, întotdeauna, această încărcătură energetică îmbracă mai multe forme, ale căror raporturi reciproce constituie definiţia cea mai exactă a stării respectivului sistem material, şi o asemenea definire constituie o problemă tipică de informaţie. Informaţia este una din proprietăţile fundamentale ale materiei. Este, prin urmare, absolut natural ca această proprietate generală a materiei să fie caracteristică şi materiei vii, adică biosistemelor. Dintr-un anumit punct de vedere (să zicem al accesului nostru la cunoaştere), informaţia este în mod obiectiv mult mai caracteristică biosistemelor, sau mai exact, este mai uşor observabilă la nivelul acestora. Evoluţia materiei spre sistemele vii are loc cu o creştere vizibilă a rolului informaţiei. În acest fel, ni se dezvăluie şi ni se explicitează rolul informaţiei în structura materiei printr-un exemplu (biosistemele) la care conştiinţa noastră prezintă un maxim obiectiv de sensibilitate şi interes. Perceperea informaţiei în sistemele vii constituie un act fundamental de autocunoaştere şi dobîndeşte, din acest motiv, statutul unui demers existenţial pentru om. Revoluţia industrială, pe care o determină în momentul de faţă pătrunderea numeroaselor biotehnologii în practica industrială mondială, antrenează, cu stringenţa faptică a determinării materiale, necesitatea clarificărilor teoretice ale mecanismelor intime de edificare a acestor biotehnologii şi acest lucru este de neconceput şi de nerealizat fără considerarea aspectelor informaţionale specifice biosistemelor (piesa principală a oricărei biotehnologii). Din acest motiv, explorarea bioinformaţională a acestor tehnologii constituie, în aceeaşi măsură, şi o obligaţie practică, de eficienţă, a prezentului şi o obligaţie teoretică, de profundă înţelegere, şi cu mari implicaţii viitoare în înţelegerea mecanismelor celor mai intime ale vieţii. Vorbind despre bioinformatică ne referim, cum este şi firesc, la legile care guvernează fenomenele informaţionale la nivelul biosistemelor, adică la legile caracteristice bioinformaţiei. Pentru a putea ajunge la un anumit grad de înţelegere al lor este necesar să privim bioinformaţia din mai multe puncte de vedere. Bioinformaţia poate fi considerată, într-un biosistem, în două situaţii: statică şi dinamică (un fel de a privi chiar noţiunea mai generală de informaţie). Din punct de vedere static, orice biosistem conţine o anumită cantitate intrinsecă, structurală, de informaţie. Aceasta se exprimă în modul cel mai comun prin complexitatea structurală a biosistemului considerat. Ea este, deci, definibilă, în mod global, prin numărul structurilor materiale (să zicem al speciilor chimice), prin structura acestor specii materiale, prin poziţia reciprocă a acestor specii şi prin posibilităţile de conexare (să zicem de reacţie) dintre aceste structuri. Toate aceste trăsături se înglobează, în mod curent, în noţiunea de complexitate a biosistemului considerat şi constituie calea cea mai simplă de evaluare a informaţiei conţinute într-un anumit biosistem. Considerarea energiilor asociate contribuie, de asemenea, la precizarea mai avansată a conţinutului de informaţie structurală a biosistemului considerat. Informaţia, în general, şi bioinformaţia, în mod deosebit, trebuiesc considerate, însă, şi din punct de vedere dinamic, al circulaţiei lor. Dacă, în privinţa informaţiei, problemele referitoare la circulaţie pot părea mai simple şi, uneori, chiar ceva mai puţin definite, în privinţa biosistemelor, circulaţia şi sensul existenţei informaţiei sînt susceptibile de anumite precizări foarte caracteristice. Circulaţia bioinformaţiei are loc în două zone ale spaţiului, foarte caracteristice: zona vie (biosistem) şi zona înanimată (mediu). Faţă de existenţa acestor medii de propagare (viu şi înanimat) se disting următoarele situaţii: a) circulaţia în interiorul biosistemului, b) circulaţia între biosisteme şi c) circulaţia în afara biosistemelor. Circulaţia în anumite spaţii constituie numai un aspect al circulaţiei bioinformaţiei. Pentru a avea o imagine completă a acestui fenomen, trebuie să fie considerată şi coordonata timp. În această privinţă, se impune precizarea că bioinformaţia circulă în două feluri de timp: a) timpul fizic, general, în care este inscriptibil orice fenomen material şi care, în mod absolut, se poate corela cu timpul Universului şi b) timpul biologic, definibil pentru un anumit biosistem prin mai multe elemente temporare (momentul apariţiei biosistemului în care circulă informaţia, momentul apariţiei tipului de sistem în care circulă informaţia, momentul circulaţiei informaţiei faţă de timpul iniţial şi timpul final al existenţei biosistemului etc.). Circulaţia bioinformaţiei în timp este legată foarte energic de un proces caracteristic în cea mai mare măsură pentru biosisteme şi anume, evoluţia. Evoluţia sistemelor vii este, în acelaşi timp, şi evoluţia bioinformaţiei ca formare şi circulaţie. În general, se admite că viteza de circulaţie a bioinformaţiei creşte cu gradul de evoluţie a biosistemului, transferul de informaţie fiind cu atît mai rapid şi precis cu cît poziţia sistematică a organismului considerat este mai avansată. De asemenea, între două biosisteme transferul de informaţie este cu atît mai rapid cu cît diferenţa de grad de evoluţie este mai mare (şi se produce în general în sensul de la cel mai evoluat biosistem spre cel mai puţin evoluat). În multe situaţii, sistemelor mai puţin evoluate li se impun sarcini de transfer informaţional de către sistemele mai evoluate chiar în situaţiile în care sistemul mai puţin

evoluat apare în situaţii avantajoase (cazul transfecţiei virale). Relaţiile de simbioză, comensalism, mutualism, parazitism etc. constituie ilustrări ale celor de mai sus, analiza lor mai amănunţită putînd furniza detalii încă şi mai interesante. Circulaţia informaţiei este desigur un fenomen de mare importanţă cosmică dar, pînă la identificarea unor structuri specializate, probabil, va mai trece mult timp. În schimb, în cazul bioinformaţiei, structurile şi funcţiunile informaţionale ale biosistemelor au fost identificate suficient de clar pentru a permite stabilirea certă a unor principii de circulaţie a bioinformaţiei. Este foarte interesant de observat că aceste structuri şi principii, deşi deosebit de specifice sistemelor vii, respectă cu multă stricteţe legile generale ale Universului. Este vorba pur şi simplu de materializarea minuţioasă a unor principii generale la nivelul unor structuri caracteristice ale biosistemelor. Circulaţia bioinformaţiei în afara biosistemelor, aşa cum ne sînt cunoscute fenomenele în momentul de faţă, se produce în modul cel mai frecvent în cadrul relaţiilor mediu-biosistem. În această privinţă, este foarte important să se ţină seama de faptul că transferul informaţional mediu-biosistem şi invers, are un pronunţat caracter de reciprocitate, decurge specific numai pe anumite canale identificate (în cazul biosistemelor) sau neidentificate (în cazul mediului) şi comportă, cel puţin în interiorul biosistemelor, procese caracteristice de transformare a naturii informaţiei (trecere de la forme pasive de reflectare, la forme active de redare) elaborate prin succesiuni de fenomene de analiză şi sinteză. Biosistemele, indiferent de nivelul de organizare la care ne-am referi (fizic, molecular, celular, populaţional, biocenotic etc.), sînt caracterizate prin faptul că prin ele trece un flux continuu de materie, energie şi informaţie. Trecerea informaţiei de la mediu la sistem şi invers are loc în mod selectiv, aşa cum trecerea materiei prin membrane se face selectiv, în virtutea semipermeabilităţii acestora. Translocaţia transmembranală a materiei este la început difuză, avînd loc prin toată suprafaţa celulei. Odată cu evoluţia celulelor, apar, însă, structuri individualizate pentru încorporarea şi ejecţia anumitor tipuri de compuşi. Un proces similar se desfăşoară şi în cazul circulaţiei informaţiei. Iniţial, pentru formele inferioare de evoluţie a materiei vii, este greu să se observe structuri speciale de receptare şi ejectare a informaţiei. Aceste structuri sînt, la început, zone cu activare tranzitorie a membranelor celulare. Cu timpul, procesul diferenţierii progresează şi, la nivelele superioare de organizare a biosistemelor (în mod deosebit în cazul celor pluricelulare), apar structuri vizibile prin care biosistemul recepteză sau chiar culege informaţii din mediu (iniţial, procesul este pasiv şi îmbracă forma simplei recepţii, apoi procesul devine activ, biosistemul caută informaţia utilă pentru a elabora un răspuns anticipativ) şi apar, de asemenea, structuri prin care sistemul răspunde condiţiei de mediu printr-o reacţie (în general adecvată).

Relaţia cu mediul începe modest, biosistemul are iritabilitate (perturbabilitate), apoi apare excitabilitatea (răspunsul diferenţiat), pentru ca, în cele din urmă, biosistemul să selecţioneze, din plaja de stimuli, zona foarte îngustă de interes pentru structura sa. În ultima sa formă de evoluţie, biosistemul primeşte din mediu informaţia prin intermediul unei structuri specializate: bioreceptorul. Acesta este un selector. El este sensibil numai la un anumit tip de informaţie (asupra temperaturii, presiunii, *p*H, radiaţiei cosmice etc.). În momentul recepţiei, informaţia, din mediu, devine stimul (forma specifică de percepţie pentru biosistem). Ea va fi condusă la un centru de comandă sau prelucrare. Drumul parcurs se numeşte cale eferentă. În lungul acestui drum, informaţia este bioinformaţie (pentru modul în care este transmisă). Centrul de comandă realizează conversia acestei bioinformaţii, prin raportare la structura proprie a biosistemului, în reacţie a sistemului faţă de informaţia receptată. Această reacţie se manifestă la nivelul unei structuri specializate a biosistemului: efector. Între centrul de comandă şi efector, bioinformaţia se deplasează pe calea eferentă. La nivelul efectorului, bioinformaţia devine şi se manifestă ca răspuns (reacţie) al biosistemului faţă de informaţia din mediu. Acest răspuns va fi comparat, în mediu, cu stimulul. În momentul cînd răspunsul acoperă (din punctul de vedere al structurii biosistemului) stimulul, receptorul întrerupe transmisia stimulului. Dacă răspunsul nu este proporţional cu stimulul, acesta continuă să treacă prin receptor pînă la realizarea echilibrului stimul-răspuns. Multe dintre informaţiile care vin din mediu sînt filtrate chiar la nivelul centrului de comandă (nu numai la nivelul periferic al receptorului şi efectorului) astfel încît se poate vorbi despre o reţinere şi o eliminare selectivă a informaţiei în conformitate cu biocompatibilitatea ei. Ca şi în cazul materiei şi energiei (cărora informaţia li se asociază), există, şi pentru informaţie, forme degradate care se ejectează în mediu şi care, dacă ar fi acumulate, ar avea un efect de intoxicare a sistemului informaţional al biosistemului. Există, de asemenea, ca o trăsătură caracteristică a homeostaziei, sisteme tampon, prin care, structura informaţională a biosistemelor este menţinută în mod strict. Din acest punct de vedere, există limite precise de variaţie permisă pentru foarte mulţi parametri structurali; în afara acestor limite, sistemul se denaturează încetîndu-şi existenţa. Sistemul informaţional al biosistemului exclude ieşirea dintre aceste limite, în mod curent. Situaţiile în care sistemul informaţional este depăşit duc întotdeauna la dispariţia sa. Asupra unui biosistem se exercită, în mod permanent, o presiune informaţională, care tinde să-l destructureze. Fenomene naturale foarte importante, cum ar fi selecţia, sînt dublate în planul presiunii selective de un puternic aspect de presiune informaţională. Creşterea vitezei de recepţie, prelucrare şi reacţie, în raport cu o anumită informaţie, constituie un criteriu fundamental de selecţie şi, implicit, de supravieţuire. Anticiparea schimbărilor tabloului informaţional al mediului ambiant de către sistemul bioinformaţional, prin analiza datelor receptate, garantează supravieţuirea sistemului şi restructurarea sa generală, inclusiv informaţională, în acord cu schimbările survenite în structura mediului. Schimbul permanent de informaţie mediu—biosistem are caracterul unui dialog, în care, studiul reciproc al celor 2 parteneri este prima şi cea mai importantă condiţie. În această conversaţie al cărei preţ este viaţa sau moartea, biosistemului îi revine o singură cale: dezvoltarea unei puternice funcţiuni cognitive, efortul continuu de interpretare a mediului. Acest lucru se realizează prin manevre analogice de aproximare a structurii mediului cu mijloacele biosistemului. Procesul acesta de continuă mimare, pentru a stabili practic gradul de evaluare a structurii mediului, constituie una din legile fundamentale ale biosistemului, se numeşte biomimetism şi are o esenţă informatică prin excelenţă. Acest fapt este de o foarte mare valoare pentru informatică, în general, deoarece constituie proba unui mod natural garantat de o evoluţie de milioane de ani.

Bibliografie

SASSON, A., „Biotehnologia", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.
LEHNINGER, A. „Biochimie", I Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.
GHEORGHIU, T., GROSSU, T. şi SĂHLEANU V., „Introducere în biofizică", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1967.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Efecte orientaţionale de ordine-dezordine în cristale moleculare puse în evidenţă prin spectrele Raman de joasă frecvenţă. Sînt trecute succint în revistă studiile mişcărilor de reorientare ale moleculelor în cristale de compuşi organici, prin spectroscopie Raman de joasă frecvenţă. Unele exemple ilustrează eficienţa studierii fenomenelor de ordine-dezordine în cristale organice prin dependenţa de temperatură a spectrelor vibraţionale de joasă frecvenţă combinate cu calculele simultane ale dinamicii moleculare prin metoda potenţialelor atom–atom (AAP). Au fost determinate condiţiile care sînt necesare pentru a influenţa spectrele Raman de joasă frecvenţă de către anizotropia reorientărilor moleculare în cristale.

ZHIZHIN, G. N., KRASJUKOV, YU. N., MUKHTAROV, E. I., ROGOVOI, V. N. şi SIDOROV, N. V., Croat. Chem. Acta, **61**, nr. 3, 30 noiem. 1988, p. 685–717.

A.W.

Conductivitatea ionică şi tranziţiile de fază solidă în sistemul Na_2SO_4–Cs_2SO_4. Datele de conductivitate şi de calorimetrie asupra sistemelor binare Na_2SO_4–Cs_2SO_4 relevă reacţii interesante în starea solidă şi tranziţiile de fază solidă. Aceste date indică o reacţie preferenţială între Cs_2SO_4 şi faza I la temperatură înaltă a Na_2SO_4, punînd în evidenţă efectul Hedvall, pentru a forma compusul $NaCsSO_4$, care, mai departe, interacţionează cu Na_2SO_4 sau Cs_2SO_4 în exces, pentru a forma complecşi de asociere 1:1, de exemplu $NaCsSO_4$–Na_2SO_4 şi $NaCsSO_4$–Cs_2SO_4. Aceşti complecşi par să se descompună la temperaturi joase, în acord cu o comportare de tip spinodal. Se raportează entalpiile de reacţie ale $NaCsSO_4$, tranziţiei $\alpha \rightarrow \beta$ a $NaCsSO_4$ şi a complecşilor de asociere.

MAC DONALD, K. D., MAC LEAN, C. şi SECCO, E. A., Can. J. Chem., **66**, nr. 12, dec. 1988, p. 3132–3136.

T.S.

Tensiuni în straturile de suprafaţă ale răşinilor epoxidice întărite, induse de îmbătrînirea polimerilor într-o stare de cvasicauciuc. Se discută corelarea reducerii în greutate, măririi birefringenţei şi a tensiunii în straturile de suprafaţă ale polimerilor epoxidici, la îmbătrînirea termooxidativă a acestor polimeri întăriţi cu anhidride de acizi organici şi complecşi ai BF_3, la temperaturi peste temperatura de trecere vitroasă Tg. S-au dedus ecuaţii teoretice pentru aceste fenomene şi s-au determinat experimental constantele acestora. Pe baza relaţiilor găsite s-a stabilit ordinea susceptibilităţii polimerilor epoxidici faţă de apariţia birefringenţei şi tensiunii.

BURIAN, M. şi VISNER, J., Plasty a Kaučuk, **26**, nr. 1, ian. 1989, p. 19–25.

T.A.

Solubilitatea pseudohalogenurilor mercurice în amestecuri de solvenţi. Autorii au determinat solubilitatea la 25°C a $Hg(CN)_2$ şi $Hg(SCN)_2$ în amestecuri de apă–dioxan, iar solubilitatea $Hg(CN)_2$ şi în amestecuri de apă–etanol şi etanol–dioxan. Ei au constatat că solubilitatea a variat în toate cazurile într-un mod diferit de comportarea ideală, după curbe conţinînd valori extreme, funcţie de compoziţia de echilibru a solventului. S-a stabilit că, în cursul dizolvării în solvenţi conţinînd dioxan, $Hg(CN)_2$ fixează dioxan şi, în funcţie de conţinutul de dioxan al solventului, se formează o fază solidă de echilibru cu compoziţia $Hg(CN)_2 \cdot D$ sau $2Hg(CN)_2 \cdot 3D(D = \text{dioxan}) \cdot Hg(SCN)_2$ fixează, în afară de dioxan şi apă, şi, funcţie de compoziţia amestecului de solvenţi, se pot forma compuşi solizi de adiţie cu compoziţia $Hg(SCN) \cdot 2H_2O$, $Hg(SCN)_2 \cdot 2H_2O \cdot D$, $Hg(SCN)_2 \cdot H_2O \cdot D$ respectiv $Hg(SCN)_2 \cdot D$.

PORZSOLT, É. Cs. şi BECK, M. T., Magy. Kém. Folyoirat, **94**, nr. 9, sept. 1988, p. 361–366.

A.W.

Determinarea solubilităţii acidului adipic. S-a studiat solubilitatea acidului adipic în acid acetic pur, ciclohexanonă şi în amestecul acestora, în funcţie de temperatură. Din valorile de solubilitate determinate cu ajutorul unor metode gravimetrice şi alcalimetrice, este posibil să se afle, prin interpolare, solubilitatea acidului adipic în acid acetic sau ciclohexanonă în diferite condiţii care prezintă interes şi să se aproximeze solubilitatea în amestecuri, ceea ce este deosebit de important la prepararea acidului adipic din ciclohexanonă în mediu de acid acetic, prin oxidare cu oxigen elementar sau cu aer.

VOJTKO, J., Chem. Prům., **38**, nr. 12, dec. 1988, p. 652–654.

T.A.

Efectul solventului asupra solubilizării, ionizării şi structurii acizilor aminosulfonici. S-au determinat parametrii termodinamici pentru dizolvarea şi ionizarea în dimetilsulfoxid (DMSO) şi în apă a patru acizi aminosulfonici: $NH_2(CH_2)_nSO_3H$ cu $n = 0$, 1 şi 2 şi $NH_2C_6H_4SO_3H$. Au fost folosite metode potenţiometrice şi calorimetrice. Solubilităţile celor patru acizi în DMSO sînt fie apropiate, fie mai mici decît în apă, dar entalpiile de dizolvare sînt cu 15–40 kJ/mol mai exotermice în DMSO. Cei trei acizi alifatici sînt mult mai slabi în DMSO decît în apă, iar căldurile lor de ionizare sînt cu circa 30 kJ/mol mai endotermice în DMSO. Discutarea rezultatelor se face prin compararea cu datele corespunzătoare pentru compuşi analogi, amine şi ioni amoniu substituiţi şi acizi sulfonici şi ioni sulfonaţi. Se apreciază că cei patru acizi aminosulfonici sînt prezenţi în DMSO ca şi în apă mai ales sub formă de amfiioni.

BENOIT, R. L., BOULET, D. şi FRECHETTE, M., Can. J. Chem., **66**, nr. 12, dec. 1988, p. 3038–3043.

T.S.

Studii RES cu privire la efectele solventului şi presiunii asupra schimbului de spin la radicalii nitroxid în soluţie. A fost efectuat un studiu cu privire la reacţia de schimb de spin în solvenţi de diverse polarităţi (toluen, acetonă, 2-propanol, metanol şi nitrobenzen), la diferite presiuni, folosindu-se o celulă sub presiune ridicată pentru măsurători RES. S-a lucrat cu 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-oxo-1-piperidinil-oxil (tanonă). Constantele de viteză pentru reacţia de schimb de spin la tanonă, la presiuni ridicate, au fost estimate prin măsurători de lăţimea liniilor din spectrele RES. Ele au fost în domeniul $10^9 - 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$. Din compararea acestor valori cu cele calculate cu ajutorul ecuaţiei Smoluchowski-Stokes-Einstein a reieşit o semnificativă discordanţă atunci cînd viscozitatea solventului descreşte. Volumele de activare estimate din dependenţa de presiune a constantei de viteză pentru schimbul de spin au fost puţin mai mici decît cele pentru procese de difuziune. Prin compararea constantei de viteză şi a volumului de activare cu cele la un proces de difuziune se ajunge la concluzia că viteza de schimb de spin este guvernată virtual de un proces difuziv. Se dă o interpretare a volumului de activare în asociaţie cu procesul difuziv al schimbului de spin.

SUEISHI, Y., NISHIMURA, N., HIRATA, K. şi KUWATA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1988, p. 4253–4257.

E.B.

Studiul hidratării macromoleculelor. I. Volumul specific aparent al soluţiilor apoase de omologi ai PEG. Autorii au determinat volumul specific aparent şi coeficientul de dilatare termică cubică al unor omologi de polietilenglicol (PEG) în soluţii apoase, prin măsurători de densitate diferenţiale cu baleiaj, în domeniul de temperatură 20–40°C. Constatările făcute au fost următoarele: (1) în cazul unor grade de polimerizare de sub 22,7, volumul specific aparent prezintă un maxim la 10% în greutate şi este independent de temperatură în domeniul studiat; (2) între volumul specific aparent precum şi concentraţie şi grad de polimerizare este o strînsă relaţie inversă; (3) coeficientul de dilatare termică cubică manifestă o slabă dependenţă de concentraţie şi grad de polimerizare, dar nu se poate constata nici o indicaţie privind o tranziţie fazică termică sau o modificare conformaţională a PEG; (4) rezultatele obţinute confirmă presupunerea că proprietăţile de hidratare ale PEG variază funcţie de numărul de unităţi monomere (CH_2–CH_2–O). În cazul creşterii lungimii catenei, PEG pare să fie mult mai „compact ambalată".

LÖRINCZI, D. şi LAGGNER, P., Magy. Kém. Folyoirat, **94** nr. 9, sept. 1988, p. 378–382.

A.W.

Natura interfaţei ulei—apă şi echilibrul agregatelor de agent tensioactiv în sistemele care prezintă tensiuni mici. Se prezintă tensiunile interfaciale ale sistemelor ulei–apă care conţin

un alcan pur, o soluție apoasă de clorură de sodiu și un agent tensioactiv anionic în stare pură. Se dovedește că adsorbția la interfața ulei–apă poate produce tensiuni foarte mici (circa 1 μN/m) și că nu este necesară prezența la interfață a unei a treia faze bogată în agent tensioactiv. S-a studiat agregarea *p*-dihexilbenzensulfonatului de sodiu și repartiția sa între faza apoasă și cea organică, la diverse salinități. S-a determinat dimensiunea picăturilor microemulsiei în echilibru cu monostraturi plane adsorbite și s-a corelat cu tensiunea interfaței plane ulei–fază apoasă pe baza teoriilor existente.

AVEYARD, R., BINKS, B. P., LAWLESS, T. A. și MEAD, J., Can. J. Chem., **66**, nr. 12, dec. 1988, p. 3031–3037.

T.S.

Studiu cu privire la structura și dinamica conformațională ale radicalilor liberi perfluoralchilici cu ajutorul spectroscopiei RPE. Caracteristicele manifestate de compușii fluorurați conferă acestor compuși proprietăți și reactivitate mult diferite de cele ale compușilor hidrocarbonați corespunzători și sînt de mare interes pentru înțelegerea mecanismelor de reacție și a factorilor care determină reactivitatea chimică. Se știe că cunoașterea mecanismelor de reacție este o condiție necesară pentru dirijarea unei reacții în sensul dorit. Spectroscopia de rezonanță paramagnetică de spin electronic (RPE) permite individualizarea intermediarilor radicalici din reacții chimice și obținerea unui număr mare de informații structurale și dinamice. În articol, numeroase informații cu privire la structura și proprietățile dinamice ale radicalilor liberi fluoralchilici, obținute cu ajutorul spectroscopiei RPE, sînt discutate în legătură cu unii radicali liberi obținuți în laborator. Sînt discutate informațiile obținute din constantele de separare hiperfină pentru ^{19}F și ^{13}C, în particular cu privire la structură, conformație și proprietăți dinamice. Sînt raportate unele exemple și se demonstrează potențialitatea spectroscopiei RPE pentru intermediari radicalici. Exemplele alese sînt radicalii fluoralchilici, neuzual de stabili, preparați în laborator, anume $(CF_3)_2C(CF(CF_3)_2$ și $(CF_3)_2C(CF_3)CF(CF_3)_2$.

CORVAJA, C., MONTANARI, L, TORTELLI, V. și TONELLI, C., Chim. Ind. (Milano), **71**, nr. 1–2. ian.-febr. 1989, p. 73–77.

E.B.

Sarcina purtată de un strat format dintr-o agregație de polielectroliți într-o soluție conținînd o sare. Sistemul de strat-model folosit pentru estimarea caracteristicilor sarcinilor unor polioni într-o soluție lipsită de sare constă din straturi formate prin agregația unor molecule de polielectrolit și aranjate într-un solvent. Cînd aceste straturi sînt imersate într-o soluție conținînd o sare, devine dificil să se estimeze sarcina purtată de strat (adică LCD = Layer Charge Density), distribuția contraionilor etc. prin considerarea că orice efect depinde de distanța dintre straturi și prin rezolvarea ecuației Poisson-Bolzmann. Autorul articolului prezentat consideră, pentru a ocoli aceste dificultăți, că distanța dintre straturi este neglijabilă. Estimarea densității sarcinii purtate de stratul de polielectrolit, a cîmpului electric și a contraionilor, în aceste condiții, au format obiectul cercetărilor autorului. El a stabilit că, contrar permeanței stratului față de contraioni, LCD este independent de concentrația n_s a sării atunci cînd densitatea n_g a grupelor încărcate în moleculele de polielectrolit este mult mai mare decît concentrația n_s. În sistemul de strat-model conținînd o sare, LCD este dată ca o funcție de trei parametrii: temperatura T, densitatea n_g și grosimea stratului Δx. S-a mai stabilit că distribuția contraionilor în strat și distribuția lor în vecinătatea stratului pot fi independente de n_s și că aceste distribuții ale contraionilor concordă cu acelea în soluție lipsită de sare, deși n_s nu este zero.

KANEKO, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1988, p. 4177–4181.

E.B.

Prepararea de pelicule anorganice prin depunere din fază de vapori. I. Aspecte termodinamice și cinetice. Depunerea chimică din vază de vapori sau CVD (Chemical Vapor Depozition) este unul din cele mai importante procese implicate pentru fabricarea de dispozitive pentru microelectronica. Ea permite obținerea unor pelicule solide, stabile, cu ajutorul unor reacții chimice din componente prezente în fază gazoasă. Forma materialelor obținute prin CVD este mult diversificată. Se pot obține pelicule submicronice sau straturi multimicronice de solide amorfe, policristaline sau monocristaline. În articol sînt examinate reactoarele convenționale pentru CVD și modelarea aspectelor cinetice pentru reactoare. Este efectuată o analiză termodinamică a proceselor CVD, care poate furniza informații cu privire la speciile prezente în cantitate semnificativă în regiunea de depunere. La studiul cinetic al procesului de creștere, pentru combinarea diverselor etape cinetice se utilizează o aproximație de tip Langmuir-Hinshelwood pentru obținerea expresiilor cinetice referitoare la viteza reacției în procesul de depozitare. Se arată că procesele de la suprafață, care duc la creșterea peliculelor, sînt complexe, incluzînd transformări chimice și fenomene fizice (adsorbție, reacție și difuziune). Ca un caz exemplificativ se discută cinetica depunerii epitaxiale de GaAs. Sînt aprofundate unele aspecte interesante pentru a individualiza influența condițiilor operative asupra naturii materialului obținut.

MASI, M., GAMBA, G. G., MORBIDELLI, M. și CARRÀ, S., Chim. Ind. (Milano), **71**, nr. 1–2, ian.-febr. 1989, p. 62–72.

E.B.

Analiză prin grupare pentru modelul cinetic al conversiei metanolului în olefine. Abordarea clasică în studiul sistemelor chimice complexe este reprezentarea procesului cu ajutorul unui model deterministic detailat. Totuși, în unele situații este imposibil să se formuleze descrieri matematice complete oferind o singură soluție a unor asemenea modele complexe. O tendință naturală este de a simplifica modelele, făcîndu-le adecvate pentru analiză, proiectare și control. O simplificare binecunoscută este cea a grupării. Amestecul complex al speciilor chimice este grupat în clase și se examinează cinetica claselor. Scopul prezentului articol este de a propune și a compara două metode diferite: o metodă stohastică și una a mulțimilor vagi pentru a obține modele cinetice reduse ale conversiei metanolului în olefine. Se prezintă simulări ale sistemului de reacție prin lanțuri Markov cuplate cu calculul entropiei informaționale a lanțului cuplat. O descriere brută a cineticii poate fi furnizată prin relații de mulțime vagă. Abordarea prin mulțimi vagi poate angaja și experiență practică în rezolvarea problemei. S-a introdus o entropie a mulțimilor vagi considerată drept criteriu al pierderii de informație prin grupare.

IORDACHE, O. M., MARIA, GH. C. și POP, G. L., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 12, dec. 1988, p. 2218–2224.

A.W.

Studii potențiometrice cu privire la sulfato-complecși de aluminiu (III) în soluție apoasă, la temperaturi ridicate. Într-un studiu precedent, autorii au evaluat a doua constantă de disociație a acidului sulfuric peste 200°C folosind o celulă cu concentrație de ioni de hidrogen pentru a determina constantele de formare a sulfato-complecșilor unor ioni de metale polivalente, ca Al^{3+} și Fe^{3+}, deoarece aceste valori sînt importante pentru analiza cantitativă a precipitării sulfatului de nichel din soluții sulfatice și îndepărtarea ionilor Fe^{3+} din soluții sulfatice, la temperaturi ridicate. În prezentul studiu s-au determinat constantele de formare pentru sulfato-complecși ai ionului de aluminiu din soluții de sulfat de aluminiu, folosind celula cu concentrație de ioni de hidrogen, la temperaturi ridicate. S-a lucrat cu soluții de sulfat de aluminiu în mediu de KCl 1 mol Kg^{-1}, în domeniul de temperaturi 25–125°C. Rezultatele au fost tratate cu un program de computer prin metoda celor mai mici pătrate pentru a se putea analiza constantele de echilibru pentru complecșii de alumniu folosind un singur tip de parametru al ecuației Debye-Hückel. Este descris programul de computer folosit pentru determinarea constantelor de formare ale sulfato-complecșilor. Valorile $\log(K/mol^{-1}\ kg)$ ale constantei de formare a reacției $Al^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows (AlSO_4)^+$ cresc puternic cu temperatura în domeniul 25–125°C, și anume de la 3,35 la 5,34. Constanta de echilibru obținută prin măsurători de forță electromotoare este o sumă a două constante

de echilibru: cea pentru complexul cu sferă internă $[Al(SO_4)(OH_2)_{6-x}]^+$ şi cea pentru complexul cu sferă externă $[Al(OH_2)_6(SO_4)]^+$. Măsurători RMN au arătat că raportul dintre cei doi complecşi creşte cu creşterea temperaturii. Deşi disulfato-complexul $[Al(SO_4)_2]^-$ a fost raportat de alţi autorii, autorii articolului de faţă nu au reuşit evidenţierea lui, condiţiile experimentale fiind nefavorabile pentru formarea acestui complex. Au fost stabilite valorile standard pentru energia Gibbs ($\Delta G°$), entalpie ($\Delta H°$) şi entropie ($\Delta S°$) în domeniul de temperaturi 25 — —125°C. Ele corespund cu cele stabilite de alţi autori.

MATSUSHIMA, Y., MATSUNAGA, A., SAKAI, K. şi OKUWAKI, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61 nr. 12, dec. 1988, p. 4259—4263.

E.B.

Transformarea *n*-heptanului pe catalizatori de reformare într-un reactor sub presiune de laborator cuplat on-line cu un cromatograf de gaze cu capilare. Transformarea *n*-heptanului în hidrocarburi ramificate, respectiv ciclice, poate reprezenta o reacţie—test pentru caracterizarea unor catalizatori de reformare. În articol este prezentat un model de bilanţare pentru cercetarea catalitică, într-un reactor integral, sub presiune, cu capilare, de laborator, cuplat on-line cu un cromatograf de gaze. S-au folosit drept catalizatori: un catalizator de reformare (0,5% în greutate Pt pe γ-Al_2O_3) şi Pt/H-Erionit (0,5% în greutate Pt pe un suport format din 90% în greutate γ-Al_2O_3 şi 10% în greutate 0,09 H-Erionit). Reacţiile catalitice au fost efectuate în condiţiile tipice de reformare. S-a constatat că, la temperaturi joase, *n*-heptanul este supus unor reacţii de hidrocracare; cu creşterea temperaturii, se formează mai multe gaze de cracare, mai multe parafine ramificate şi chiar hidrocarburi aromatice, în special toluen. La temperaturi joase domină reacţiile de izomerizare, pe cînd temperaturile ridicate favorizează reacţiile de hidrocracare. Pe baza spectrelor de produse şi a constantelor cinetice efective pentru reacţiile de hidrocracare, dehidrociclizare şi izomerizare, se face o comparaţie între activitatea şi selectivitatea catalizatorilor menţionaţi şi cele ale unui catalizator zeolitic.

MEUSINGER, J., MÖSCH, A. şi STEINBERG, K.-H., Chem. Tech. (Leipzig) 41, nr. 2, febr. 1989, p. 76—77.

E.B.

O modificaţie empirică a ecuaţiei Pitzer-Curl. Lipsa unei teorii adecvate cu privire la potenţialul de interacţiune între molecule care au dipoli permanenţi justifică alegerea unei metode empirice pentru calcularea coeficienţilor viriali. În articol se propune o modificaţie simplă a ecuaţiei lui Pitzer şi Curl pentru calcularea coeficientului virial secundar B la compuşi puri şi amestecuri. În modelul propus, pentru caracterizarea polarităţii unui compus, este introdus un parametru în funcţie de punctul normal de fierbere şi masa moleculară a compusului. Noul model a fost aplicat la corelarea valorilor B la un număr mare de compuşi polari, de diferite tipuri moleculare, inclusiv compuşi puternic asociaţi sau dimerizaţi. Sînt indicate regule pentru generalizarea constantelor empirice ale modelului în vederea prezicerii valorilor B. S-a examinat, de asemenea, pentru diverse amestecuri binare, extinderea modificării propuse, în vederea corelării sau prevederii celui de-al doilea coeficient virial încrucişat. Se prezintă corelarea şi prezicerea valorilor B pentru diverse substanţe pure nepolare şi polare, în comparaţie cu valorile B stabilite după ecuaţia Tsonopoulos. Modelul propus se caracterizează prin: mare adecvare la substanţe atît polare cît şi nepolare, indiferent de masa moleculară şi structura electronică a acestora; necesitatea de a cunoaşte numai un număr redus de parametri ai compusului pur pentru caracterizarea comportării fizice a moleculelor; folosirea unui număr redus de constante adjustabile, care pot fi generalizate cu uşurinţă pentru familii de compuşi.

VETERE, A., Chim. Ind. (Milano), 71, nr. 3, mart. 1989, p. 76—80.

E.B.

Metode mai noi pentru interpretarea cantitativă a spectrelor de remisie UV-VIZ. Pe baza unei treceri în revistă a utilizărilor spectroscopiei de reflectanţă difuză, se prezintă diferite metode pentru interpretarea cantitativă a acestor spectre. Mai întîi se discută în detalii corecţia spectrelor de reflectanţă difuză ale probelor luminescente şi determinarea concentraţiilor de pigment din datele de reflectanţă ale amestecurilor pulverulente. În continuare se descrie o metodă propusă recent, care permite calculul coeficienţilor de absorbţie aparentă ai materialelor de substrat respectiv al coeficienţilor de absorbţie molară ai moleculelor adsorbite din spectrele de reflectanţă difuză ale adsorbantului şi adsorbaţilor.

GADE, E. şi FASSLER, D., Z. Chem., 29, nr. 1, ian. 1989, p. 1—6.

A.W.

Volume şi volumele de exces ale unor metale şi aliaje lichide. Utilizînd o tehnică Arhimede directă, s-au determinat volumele molare şi volumele de exces ale unor metale lichide pure şi amestecuri de Al-Sn, Bi—Sb, Bi—Zn şi Sb—Sn din apropierea stării lichide pînă la 1000°C. Datele au fost corelate cu o relaţie empirică care utilizează toate informaţiile privind concentraţia şi temperatura pentru aliaje şi prezintă datele volumetrice într-o formă convenabilă, compactă. S-a elaborat un model simplu, semiempiric, bazat pe densităţile electronilor de valenţă, pentru volumele de exces ale aliajelor lichide ce nu formează compuşi. Acest mod nou de tratare a datelor prezice în mod rezonabil volumele de exces ale mai multor aliaje, fără utilizarea unor parametri ajustabili. Rezultatele obţinute au permis autorilor o completare a imaginii asupra factorilor care influenţează comportarea aliajelor, ele putînd fi utile de asemenea şi la elaborarea unor noi modele termodinamice pentru metale şi aliaje lichide.

HANSEN, A. R., KAMINSKI, M. A., LIRA, C. T. şi ECKERT, CH. A., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 1, ian. 1989, p. 97—104.

A.W.

Polimorfismul şi comportamentul la dizolvare a clorhidratului de midodrin. S-a detectat o nouă formă cristalină de clorhidrat de midodrin, care este metastabilă, în relaţie cu modul cunoscut. Noul mod este destul de stabil şi poate fi preparat prin precipitare dintr-o soluţie metanolică, cu ajutorul unui solvent curat, cum ar fi, de exemplu, acetatul de etil sau diclormetanul. Polimorfismul substanţei medicamentoase s-a investigat prin termomicroscopie şi spectroscopie în IR. S-au determinat densităţile reale ale ambelor forme şi s-a analizat comportamentul la dizolvare în solvenţi apoşi, dependent de temperatură şi puterea ionică. S-a cercetat în plus comportamentul de tranziţie a celei de-a doua formă în aerul umed şi sub tratament mecanic. Modificările prezintă diferenţe distincte în spectrul în IR, prin care sînt caracterizate cel mai bine. A doua formă se topeşte la puncte de topire sub nivelul celor înregistrate în cazul primei forme (p.t. 202—206°C) şi sînt mai solubile prin aproximativ 60% faţă de prima formă, la 20°C. Încălzirea soluţiei s-a calculat cu ajutorul ecuaţiilor ce descriu solubilităţile între 0 şi 50°C. Respectivele ecuaţii s-au obţinut prin computer pe baza funcţiei exponenţiale legate de datele de solubilitate. Densitatea noului mod este mai scăzută şi încălzirea tranziţiei celui de-al doilea mod este negativă, fiind posibil să fie exprimată prin diferenţele încălzirilor de topire şi încălzirilor de dizolvare. Ambele indică faptul că sistemul este monotrop.

VON BURGER, A. şi RATZ. A. W., Pharm. Ind., 50, nr. 10, oct. 1988, p. 1186—1189.

M.M.

Studii, cu ajutorul unei metode numerice, cu privire la unda polarografică anodică în prezenţa de ioni sulfat. Cu ajutorul unei metode numerice, dezvoltată de autori şi publicată în lucrări anterioare, a fost studiată o undă anodică în prezenţă de ioni sulfat. S-a stabilit că valoarea curentului anodic creşte cu creşterea concentraţiei în ioni sulfat şi că acest curent este cauzat de reacţia de formare a unui complex de sulfat de mercur (I). Produsul reacţiei la electrod, adică sulfatul de mercur (I), nu precipită în cursul duratei de picurare. S-a stabilit că valoarea constantei de stabilitate a complexului de sulfat de mercur (I), $Hg_2(SO_4)$, este 150 mol^{-1} dm^3.

În toate cazurile, s-a constatat o bună concordanţă dintre valorile observate şi cele calculate.

KIKUCHI, K. şi MURAYAMA, T., Bull, Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1988, p. 4269–4275.

E.B.

Reducerea fericianatului de potasiu pe un electrod solid de galiu. Autorii au studiat reducerea anionilor hexacianoferici pe un electrod solid, rotativ, de galiu, în soluţii conţinînd fluorură de potasiu. În urma rezultatelor obţinute, se pare că viteza reducerii anionilor $Fe(CN)_6^{3-}$ pe o suprafaţă de electrod cu o sarcină suficient de negativă este determinată de difuziune şi de transferul de electroni. La potenţiale mai negative decît p.z.c. (punctul de sarcină zero) al galiului solid, în punctul de minim al curbelor j–E, valoarea densităţii de curent creşte cu concentraţia KF. Forma curbelor de polarizare poate fi bine explicată prin dependenţa potenţialului Ψ_1 de potenţialul de electrod şi de concentraţia totală a soluţiei.

SZABO, K., MIKA, J. şi VAZSONYI, B., Magy. Kém. Folyoirat, **94**, nr. 11 noiem. 1988, p. 476–480.

A.W.

Aplicarea metodei SPE în electrochimia organică. IX. Profilurile de reacţie ale unui cuplu redox de fier, încorporat în Pt-Nafion, cu acid ascorbic. În lucrări precedente, autorii au investigat aplicarea metodei SPE în electrochimia organică folosind Naftion ca material SPE. Aplicarea acestui sistem mediator în sinteze electroorganice prezintă aventaje ca: selectivitate mai mare de reacţie, separări mai uşoare, reactivitate mai mare etc. S-a observat că Pt-Nafion încorporat într-un cuplu redox de fier acţionează ca mediator pentru oxidarea acidului L-ascorbic (AA) la acid dehidroascorbic (AD). În prezenta lucrare au fost examinate profilurile de reacţie în Pt-Nafion. Pt-Nafion încorporat cu ioni de fier reprezintă un exemplu de electrozi acoperiţi cu un polimer conţinînd mediator redox. La oxidarea acidului L-ascorbic, avînd drept mediator cuplul redox Fe^{2+}/Fe^{3+} încorporat în Pt-Nafion, difuziunea Fe^{3+} şi AA a fost etapa determinantă de viteză, difuziunea acestuia din urmă fiind mai slabă. Au fost trasate profilurile de concentraţie pentru Fe^{3+} şi AA. Reacţia dintre mediator şi AA are loc într-o zonă foarte aproape de suprafaţa Nafionului. Acidul ascorbic nu manifestă afinitate specifică pentru Nafion. Coeficienţii medii de difuziune pentru Fe^{3+} şi AA în Nafion sînt $1{,}5 \cdot 10^{-7}$, respectiv $4{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm^2s^{-1}. Electrozii SPE din material compozit au fost funcţionalizaţi prin încorporarea sistemului mediator în materiale SPE.

OGUMI, Z., MIZOR, T. şi TAKEHARA, Z., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1988, p. 4183–4187.

E.B.

Oxidarea cărbunilor în faze lichide. X. Cinetica oxidării, catalizate de baze, a ionului acetat de către oxigen, la temperaturi ridicate. Mecanismul oxidării materialelor cărbunoase în condiţii alcaline nu a fost studiat încă în detaliu, din punct de vedere cinetic. În prezenta lucrare au fost efectuate studii cinetice pentru a lămuri mecanismul de formare a ionului oxalat şi a mării randamentul de oxalat din cărbune, folosind ionul acetat ca cel mai simplu compus-model. El este unul din intermediarii importanţi la oxidarea cărbunilor în soluţii alcaline. S-a lucrat cu soluţii concentrate de bază, la temperaturi ridicate. Oxidarea ionului acetat a fost efectuată cu oxigen. S-a constatat că în cazul sistemului Ni(Fe), adică cu un adaos de pulbere de fier în reactorul de nichel, concentraţia în ion acetat variază, după o relaţie de ordinul unu, aproximativ liniar, în timp ce fierul metalic rămîne în soluţie. Aceasta se realizează prin inhibarea formării de Ni^{3+} de către fierul metalic. Ecuaţia pentru viteză de oxidare a ionului acetat în Ni(Fe) are expresia: $-dm_{ac}/dt = k' m_{ac}\, m_{OH}^2\, P_{O_2}$, unde: k' reprezintă constanta aparentă de viteză; m_{ac} – molalitatea ionului acetat; m_{OH} – molalitatea ionului hidroxid; P_{O_2} – presiunea parţială a oxigenului. Această ecuaţie arată cantitativ că oxidarea ionului acetat în soluţii alcaline se produce după un mecanism catalizat de baze. Energia de activare este de 160 kJ mol^{-1}. În cazul Ni(R), adică a unui sistem fără adaos de pulbere de fier, speciile de Ni^{3+} formate prin oxidarea reactorului de nichel preiau funcţia de reactant care oxidează carbanionul; se constată o creştere a vitezei de oxidare odată cu creşterea duratei reacţiei. Viteza de oxidare este afectată de coexistenţa unor pulberi de metale, viteza de oxidare într-un reactor de nichel urmînd ordinea: Cu > Ni > Co > Mn = Fe > Cr. Se discută efectul catalitic al oxizilor de metale asupra vitezei de oxidare a ionului acetat.

WAKABAYASHI, T. şi OKUWAKI, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1988, p 4329–4334.

E.B.

Influenţa modului de preparare a $LaCoO_3$ dopat cu ioni cu valenţa alternată asupra unora din proprietăţile lui fizico-chimice şi catalitice. S-a studiat oxidarea catalitică a CO şi 1-butenei pe oxizi de tip perovskitic ($La_{0.85}M_{0.15}CoO_3$, unde M = Ca, Sr, Ba sau Ce) preparaţi prin metode diferite. S-a constatat că doparea $LaCoO_3$ cu ioni de elemente alcalino-pămîntoase, care duce la formarea ionilor Co^{4+}, are drept rezultat descreşterea vitezei de reacţie (oxidarea catalitică a CO şi 1-butenei, în timp ce introducerea ionilor Ce^{4+}, ducînd la formarea de ioni CO^{2+}, are drept rezultat creşterea vitezei de reacţie. Modul de preparare şi, în special, temperatura tratamentului termic al sistemelor studiate au o considerabilă influenţă atît asupra proprietăţilor lor fizico-chimice, cît şi asupra activităţii lor catalitice. Introducerea unor adaosuri la $LaCoO_3$ nu se manifestă prin modificarea energiei aparente de activare, nici în cazul oxidării CO şi nici în acel a C_4H_8, ceea ce arată că, în ambele cazuri, oxidarea are loc pe aceleaşi centre active.

WACHOWSKI, L., Acta Chim. Hung., nr. 5, sept.-oct. 1988, p. 745–756

A.W.

Dezactivarea catalizatorului datorită comportării tranzitorii la producerea de acid azotic. În timpul pornirii unui reactor cu pat fix pentru producerea de acid azotic, pot fi generate temperaturi de suprafaţă neobişnuit de ridicate în urma arderii unor specii de tranziţie. Funcţie de condiţiile de propagare a undelor de căldură de ardere, temperatura reală a suprafeţei catalizatorului poate depăşi temperatura adiabatică maximă, ducînd la topirea catalizatorului. Aceste pete fierbinţi de suprafaţă adesea nu pot fi detectate prin măsurarea temperaturilor fazei gazoase. Un exemplu de asemenea fenomene a fost observat la producerea acidului azotic pe un catalizator de oxidare din sită de aliaj de platină. Mai exact, au fost observate reacţii de tranziţie ducînd la temperaturi de suprafaţă excesive în sita de recuperare a platinei aşezată chiar sub suportul de catalizator de oxidare. Sînt discutate experienţele de laborator simulînd comportarea de tranziţie în reactoarele industriale.

LEE, H. C. şi FARRAUTO, R. I., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 1, ian. 1989, p. 1–6.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

O metodă convenabilă pentru determinarea precisă a fosforului în uleiurile de peşte. S-a determinat conţinutul de fosfor în uleiul de peşte prin hidroliză acidă timp de 168 ore (o săptămînă), în HCl 2 M, la 120°C, în tuburi de sticlă, urmată de filtrele şi formarea albastrului de molibden într-o parte alicotă a filtratuului. Metoda este considerată un procedeu de laborator de rutină, iar rezultatele astfel obţinute concordă cu cele furnizate de procedeul de încinerare al lui American Oil Chemist's Society. Determinarea a fost utilizată cu rezultate satisfăcătoare la analiza multor uleiuri de peşte din Africa de Sud.

KONING, A. Y. de şi MOL. T., Fat. Sci. Technol., **91**, nr. 1, ian. 1989, p. 36–38.

A.W.

O nouă eră în utilizările spectroscopiei vibraţionale în industrie. Dezvoltarea relativ recentă a spectroscopiei vibraţionale a avut repercusiuni asupra tuturor domeniilor cercetării şi dezvoltării industriale. Aceastea includ spectroscopia în IR cu transformări Fourier, spectroscopia Raman computerizată, microtehnicile, tehnicile combinate (inclusiv metode

de separare şi termice cu spectroscopie) şi o multitudine de dispozitive noi şi eficiente şi manipulare a probelor. Din cadrul acestei dezvoltări, cea mai mare importanţă o prezintă, însă, perfecţionarea hotărîtoare a metodelor in situ pentru examinarea materialelor sau urmărirea reacţiilor. În cataliză, ca şi în chimia polimerilor, în studiul coroziunii sau petrochimie, utilizarea spectroscopiei vibraţionale pentru experimentele de timp real deschide o nouă eră de utilizări impresionante. În articol se dau exemple de probleme analitice în curs de rezolvare în această nouă eră de utilizări, ilustrîndu-se afirmaţiile de mai sus.

GRASSELLI, I. G., Croat. Chem. Acta, 61, nr. 4, 30 dec. 1988, p. 745–761.

A.W.

Dispozitiv de injectare a probelor pentru cromatografie de lichide pe coloană. Se descrie şi se prezintă desenul tehnic al unui dispozitiv de introducere a probelor într-o coloană de cromatografie de lichide sub presiune. Dispozitivul funcţionează după principiul unui ventil cu şase căi şi face posibilă injectarea probelor cu volume de 1 μl şi mai mari, fără întreruperea fluxului de fază mobilă. Reproductibilitatea rezultatelor obţinute cu ajutorul dispozitivului propus s-a testat prin 10 determinări succesive cu un volum al probelor de 25 μl, la presiunea hidrodinamică de 10,2 MPa. Nu s-au constatat erori sistematice.

STRANEL, O., Chem. Prům., 39, nr. 2, febr. 1989, p. 93–94.

T.A.

Analiza prin cromatografie de gaze a acidului izocitric în prezenţa unui mare exces de acid citric. Autorii au analizat amănunţit posibilităţile de determinare prin cromatografie de gaze (timpi relativi de retenţie şi răspunsuri ale detectorului) a esterilor *n*-butilici şi a esterilor *n*-butilici acilaţi cu anhidrida acidului heptafluorbutiric ai acizilor malic, izocitric şi citric. Esterul *n*-butilic al acidului citric, care dă un singur pic, poate fi acilat în mică măsură cu anhidrida acidului heptafluorbutiric, în timp ce acidul malic şi acidul citric dau derivaţi acilaţi uşor evaluabili. Metoda propusă în articol oferă o posibilitate de determinare rapidă şi cantitativă permiţînd stabilirea autenticităţii sucurilor de fructe provenite din citrice. Datele analitice obţinute pe sucuri preparate prin presarea de portocale, lămîi şi grape-fruit, precum şi pe concentrate comerciale corespunzătoare furnizează o orientare concludentă în ce priveşte posibilităţile de aplicare a metodei.

PERL–MOLNÁR, I., MORVAI, M., SZAKACS–PINTÉR, M. şi PETRO–TURZA M. Magy Kém Folyòirat, 94, nr. 11, noiem. 1988, p. 520–523.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reducerea sulfatului de bariu cu carbon. Mersul reacţiei. Sulfatul de bariu este redus de carbon la sulfură de bariu la temperaturi mai ridicate. Ca produse secundare se formează, în cantităţi mici, $BaCO_3$, SO_2, S_n şi COS. S-a confirmat experimental că sulfitul de bariu este un intermediar al procesului de reducere. Acest compus, însă, nu este stabil la temperaturi de peste 500°C şi se descompune în cea mai mare parte în $BaSO_4$ şi BaS, iar, într-o măsură mică, în BaO şi SO_2. Reacţii redox între SO_2 şi C, respectiv CO, sînt posibile termodinamic în intervalul de temperatură studiat. COS poate rezulta din reacţiile CO cu S_2, respectiv SO_2. Astfel, procesul complex al reducerii sulfatului de bariu cu carbon poate fi descris mulţumitor printr-o serie de reacţii parţiale, succesive sau paralele, treptele principale de oxidare ale sulfului jucînd un rol semnificativ.

KEMPE, G., BÖGEL, M. şi MEYER, G., Z. Chem., 29, nr. 1, ian. 1989. p. 11–15.

A.W.

Sinteza şi proprietăţile fungicide ale unor complecşi de metale tranziţionale implicînd liganzi heterociclici potenţial activi. S-au preparat complecşi cu liganzi micşti M(II)-Npa-TCA/HQ 1:1:1 (M(II) = Co(II), Ni(II), Cu(II) şi Zn(II); Npa = acid N-piridilantranilic; TCA = acid tiofen-2-carboxilic şi HQ = 8-hidroxichinolină), care au fost caracterizaţi pe baza analizei elementare, a datelor spectrale în IR şi electronice şi a, determinărilor conductometrice şi magnetice. S-a propus un mediu octaedric în jurul ionului de metal. Toţi aceşti complecşi sînt prin natura lor neelectrolitici. S-a determinat activitatea fungicidă a liganzilor liberi şi a chelaţilor metalici corespunzători, pe anumite ciuperci.

SHARMA, R. C. şi NAGAR. R., Croat. Chem. Acta. 61, nr. 4, 30 dec. 1988: p 849–855.

A.W.

Fotodecarboxilarea ciclometalizantă a complecşilor metalelor tranziţionale. Se numesc compuşi ciclometalizaţi acei complecşi organo-metalici, îi care un ligand organic legat de atomul de metal printr-o legătură σ-metal-carbon, mai este coordonat şi printr-un heteroatom (N, S, P, As, Sb, O etc.), cu formarea unui inel chelatic. Rezultatele din literatura citată, cît şi cele obţinute de autorii articolului arată, că fotodecarboxilarea ciclometalizantă este o metodă promiţătoare pentru prepararea complecşilor ciclometalizaţi. Lăsînd detaliile în seama literaturii menţionate, articolul se mărgineşte la schiţarea unor posibilităţi preparative încă neexploatate. Se aminteşte, în primul rînd, că fotodecarboxilarea ciclometalizantă a fost realizată pînă în prezent numai pe complecşii unui număr mic de metale tranziţionale şi că ea este posibilă şi la complecşi ai Rh(III), Pd(II), Ir(III) Fe(III), Mn(III) etc. Nu s-a studiat pînă în prezent fotodecarboxilarea complecşilor de metale tranziţionale, în care liganzi bi- sau polidentaţi sînt coordinaţi cu diferite combinaţii de atomi donori, ca S–COO, P–COO, As-COO, O–COO etc., cu toate că este de aşteptat ca la fotoliza unor asemenea complecşi să rezulte o serie de metalocicluri noi. Fotodecarboxilarea este deosebit de indicată pentru prepararea unor metalocicluri cu patru şi cinci membri. La prepararea metalociclurilor cu trei membri, tensionate, trebuie pornit de la complecşi care, în afară de liganzii ce urmează a fi decarboxilaţi, mai conţin în sfera de coordinaţie şi liganzi capabili de stabilizarea legăturii σ metal–carbon.

PAVLOVSKI, V. I. şi POZNYAK, A. L., Z. Chem., 29, nr. 1, ian. 1989, p. 6–10.

A.W.

CHIMIA ORGANICĂ

6-Aminarea şi 6-arilarea regioselective a 5,8-chinolindionei accelerate de ioni de metale. Un puternic efect de activare indus prin formarea unor chelaţi de metale a fost observat la reacţiile dintre diverse amine şi 5,8-chinolindionă (*1*) conducînd selectiv la compuşi 6-aminaţi şi 6-arilaţi. În articolul de faţă se discută detaliat influenţa ionilor unor metale asupra reacţiei dintre *1* şi diverse amine. S-a constatat că reacţiile dintre *1* cu diferite amine în cloroform sau etanol sînt specific accelerate de ioni Ni^{2+} conducînd la 6-(aminosubstituite)-5,8-chinolindione. Reacţia dintre *1* şi N,N-dialchilaniline în acid acetic este puternic accelerată de ioni Cu^{2+} şi se formează exclusiv produse 6-arilate, anume 6-[*p*-(dialchilamino) fenil]-5,8-chinolindione. Sînt indicate condiţiile pentru reacţiile dintre *1* cu N-alchil- şi N,N-dialchilaniline în prezenţa unor săruri metalice, precum şi randamentele în produse rezultate. S-a constatat că ordinea de activitate a metalelor este: Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Zn(II) ⩾ Ce(III). Reacţiile sînt afectate de asemenea în mod drastic de natura solventului. Este discutată de asemenea deplasarea de grupă amino la 6-piperidino-5,8-chinolindionă (2), catalizată de ioni de metale. Se sugerează formarea, ca intermediar, a unui chelat de metal, în care atomul de azot din poziţia 1 şi atomul de oxigen al carbonilului din poziţia 8 din 2 coordinează cu atomul de metal.

YOSHIDA, K., ISHIGURO, M., HONDA, H., YAMAMOTO, M. şi KUBO, Y., Bull. Chem. Soc., Jpn., 61, nr. 12, dec. 1988, p. 4 335–4 340.

E.B.

Carbonilarea unor enine în condiţii de hidroformilare catalizată de carbonil de rodiu. O metodă nouă pentru sinteza unor enone ciclice. Eninele, R–C≡C–CH=CH–R′, avînd legături triple şi legături duble carbon-carbon, sînt compuşi adecvaţi pentru compararea reactivităţii legăturilor triple cu cea a

legăturilor duble în cazul hidroformilării. Au fost studiate reactivităţile unor derivaţi ai 1-buten-3-inei în condiţii de hidroformilare, adică tratare cu oxid de carbon şi hidrogen, în prezenţa unei cantităţi catalitice de $Rh_4(CO)_{12}$. Din reacţie au rezultat trei tipuri de compuşi: derivaţi de ciclopentenonă, diene substituite cu formil şi lactone nesaturate. Acest tip de reacţie reprezintă o nouă metodă pentru sinteza catalitică a ciclopentanonelor. Este discutat mecanismul propus pentru carbonilarea unor enine.

DOYAMA, K., JOH, T., SHIOHARA, T. şi TAKAHASHI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1988, p. 4353–4360.

E.B.

Adiţii radicalice la substanţe grase nesaturate. Substanţele grase nesaturate, ca acidul oleic, sînt alchene 1,2-dialchil-substituite, cu o legătură C=C bogată în electroni. Radicali liberi electrofili pot fi adăugaţi la legătura dublă, dînd acizi graşi funcţionalizaţi şi cu catena ramificată. Radicalii liberi electrofili au fost generaţi a) prin oxidarea compuşilor enolizabili cu acetat de mangan(III) preparat în situ prin adăugare de permanganat de potasiu la cantităţi catalitice de acetat de Mn(II); b) cu peroxid de di-*terţ*-butil ca iniţiator. Adiţia de radicali liberi la oleatul de metil duce la formarea unui aduct radicalic, care poate fi stabilizat prin transfer de hidrogen sau prin eliminarea oxidativă cu acetat de cupru(II). Autorii articolului au reuşit să adiţioneze chiar alcani, ca ciclohexanul, la oleatul de metil. Sînt trecute în revistă adiţiile radicalice la acidul oleic.

METZGAR, I. O. şi RIEDNER, U., Fat. Sci. Technol., **91**, nr. 1, ian. 1989, p. 18–23.

A.W

Sinteza unor steroizomeri ai esterului metil-1-(fenilmetil)-3-piperidinil al acidului 1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(3-nitrofenil)-3,5-piridindicarboxilic. Respectivul ester are doi atomi de C asimetrici, un ciclu dihidropiridinic şi piperidină la C–3. Deoarece amestecul de diastereo izomeri al dihidropiridinei prezintă în cadrul cromatografiei în strat subţire o singură pată, s-au cercetat o serie de solvenţi pentru cristlizarea fracţionată şi s-a selectat un amestec de solvenţi de CH_2Cl_2/ /AcOEt/Et_3N. Izomerul cu R_1 al petei mai mare s-a numit izomer α şi celălalt izomer β. În continuare, s-au investigat solvenţii pentru cristalizarea clorhidraţilor respectivului ester, obţinîndu-se β-diasteroizomeri, care s-au cristalizat mai bine în alcool etilic. Esterul metil-1(fenil-metil)-3-piperidinil al acidului metil-1(fenilmetil)-3-piperidinil (cel mai puternic antagonist de calciu) s-a separat în stereo izomeri şi izomeri optic activi pentru a se investiga diferenţele dintre activităţile antihipertensive ale acestora. Izomerii optic activi cu schelet 1,4-dihidropiridinic şi catenă, piperidinică s-au obţinut prin procedeele cunoscute; patru izomeri s-au preparat prin combinaţii de acizi 1,4-dihidro-5-metoxicarbonil-2,6-dimetil-4(3-nitrofenil)-3-piridincarboxilici resolvaţi şi 1-benzil-3-piperidinoli resolvaţi. Rezoluţia optică a acidului 1-etoximetil-1,4-dihidro-5- metoxicarbonil-2,6 -dimetil-4-(3-nitrofenil)-3-piridincarboxilic racemic a avut loc utilizîndu-se ca agenţi de rezolvare cinconidina şi cinconina, iar rezoluţia optică a piperidinolului s-a efectuat cu acid 4-clortartraanilic. Cei patru izomeri opticactivi s-au sintetizat prin combinarea acizilor carboxilici optic activi(1,4-dihidro-5-metoxicarbonil-2,6-dimetil-4-(3-nitrofenil)-3-piridincarboxilici) şi 1-benzil-3-piperidinolilor.

MUTO, K., KURODA, T., KAWATO, H., KARASAWA, A., KUBO, K. şi NAKAMIZO, N., Arzneim. Forsch./Drug Res., 38, nr. 11, a, noiem. 1988, p. 1662–1665.

M.M.

O nouă clasă de steroizi. Recente studii s-au îndreptat către obţinerea de derivaţi esteri ai acizilor steroid-21-oici preparaţi prin modificarea catenei laterale 17 β-cetolice a prednisolonului, metil-11 β, 17 α-dihidroxi-3,20-dioxo-1,4-pregnadien-21-oat şi epimerilor metil-11 β, 17 α, 20 ξ-trihidroxi-3-oxo-1,4-pregnadien-21-oat în vederea menţinerii activităţii locale antiinflamatoare a prednisolonului, dar fără efectele secundare ale acestuia. Se sugerează că absenţa activităţii sistematice ale acestor corticosteroizi s-a datorat hidrolizei lor rapide în acizi steroid-21-oici, inactivi, după intrarea în sistemul circulator. Sinteza tuturor compuşilor a început de la prednisolon, care, tratat cu ortoacetat de trietil în prezenţă de piridin-*p*-toluensulfonat, a condus la 17,21-ortoacetat. Scindarea ortoesterului cu o soluţie de acid acetic, la temperatura camerei, a dat (cu randament) derivatul 17-acetat ca produs major, alături de mici cantităţi de 21-monoacetat corespunzător. La un raport de 9:1 s-a obţinut ceva mai mult de raport 8:2 pentru tamponul ftalat, indicat în literatura privind prepararea. În continuare, prin acetilare s-a obţinut 17,21-diacetat, care, printr-o reacţie de eliminare aciloxi, în prezenţă de acetat de potasiu anhidru, a permis obţinerea de 21-acetoxi-11 β-hidroxi-3,20-dioxo-pregna-1,4,16-trienă. Calea de obţinere a esterului metil-16-carboxilatului a implicat trecerea prin faza de compuşi 16-cian. 21-Acetoxi-11 β-hidroxi-3,20-dioxo-pregna-1,4,16-triena hidrocianată cu cianură de potasiu (avînd loc o reacţie Michel) a dat 21-acetoxi-16-cian-11 β-21-dihidroxi-3,20-dioxo-1,4-pregnadiena. Prin hidroliza alcalină a ultimului compus cu o soluţie metanolică de hidroxid a avut loc scindarea catenei laterale 17 β-cetolice, iar prin hidroliza alcalină a respectivului compus s-a obţinut (cu bun randament) derivatul carboxamidic; 21-acetoxi-16α-carboxamido-11 β, 21-dihidroxi-3,20-dioxo-1,4-pregnadienă. Pentru a avea loc hidroliza grupării 16α-cian, în condiţii alcaline, compusul 21-tetrahidropiranil, protejat, s-a preparat din 11 β-hidroxi-3,20-dioxo-pregna-1,4,16-trienă. Hidroliza compusului obţinut, urmată de deprotecţia la C–21 şi esterificare, a dat un amestec de esteri izomerici metilcarboxilaţi.

TARAPOREWALA, I. B., KIM, H. P., HEIMAN A. S. şi LEE, H. J., Arzneim. Forsch/Drug. Res., **39**, nr. 1, ian. 1989, p. 21–25.

M.M.

O cale simplă de sinteză a β-cetosulfoxizilor. β-Cetosulfoxizii s-au preparat utilizînd ca bază de sinteză acizi carboxilici heterociclici. Derivaţii N-acilimidazolici au reacţionat cu sarea de litiu a metil-(4-metilfenil) sulfoxidului dînd respectivii β-cetosulfoxizi. Imidazolidele: (2-(4-metilfenilsulfinil)-1-fenil-1-etanonă) s-au obţinut pornind de la acidul benzoic, care, împreună cu 1,1'-carbonildiimidazol în THF anhidru şi refluxare, reacţie cu NH_4Cl saturat şi extracţie cu $CHCl_3$, a condus la faze organice ce s-au colectat, evaporat şi uscat. La soluţia de metil (4-metilfenil) sulfoxid, în THF anhidru, în atmosferă de azot, s-a adăugat, cu picătura, o soluţie de BuLi în hexan şi THF anhidru. După o serie de operaţii auxiliare, fazele organice s-au colectat, spălat şi evaporat. Uleiul obţinut s-a cromatografiat pe silicagel şi prin concentrarea fracţiunilor s-a ajuns la produsul dorit, în proporţie de 94%.

BADONE, D., PASSAROTTI, C., BANDI, G. L. şi FOSSATI, A., Boll. Chim. Farm., **127**, nr. 5, mai, 1988, p. 97–98.

M.M.

Sinteza derivaţilor acidului 3-mercapto-2-oxo-1-pirolidinil. acetic. S-au sintetizat tioderivaţii 2-pirolidinonei, compuşi ciclici cu structuri analoage cu cele ale N-acetil-L-cisteinei şi mercaptopropionilglicinei utilizînd ca bază esterul etilic al acidului 3-brom-2-oxo-1-pirolidinilacetic (3) (preparat prin tratarea bromurii de 2,4-dibrombutiril cu esterul etilglicinei şi ciclizarea esterului etilic al N-(2,4-dibrombutirilglicinei cu CH_3ONa, în metanol). Prin reacţia compusului 3' cu NaOH în etanol şi neutralizare cu HCl 1N, s-a obţinut acidul 3-brom-2-oxo-1-pirolidinil-acetic (4). Reacţia acestuia cu o soluţie apoasă de tiobenzoat de potasiu a condus la derivatul benzoiltio 5. Prin tratarea compusului 5 cu NH_4OH s-a obţinut acidul 3-mercapto-2-oxo-1-pirolidinilacetic, 6. Utilizînd clorura acidului 2-tiofencarboxilic, compusul 5 a fost transformat în esterul 2-tenoiltio-7.

COPPI, G., BORELLA, F., BERTI, M. A., GATTI, M. T., COMINI, A. şi DALL'ASTA, L., Boll. Chim. Farm., **127**, nr. 6, iun. 1988, p. 148–152.

M.M.

8-Clor-pirido [2,3-b] 1,4-diazepinone ca potenţiali agenţi depresivi ai sistemului nervos central. În vederea verificării activităţii induse prin introducerea de clor în structura piridodiazepinonelor, care au manifestat deja cîteva activităţi interesante asupra sistemului nervos central, sau preparat o serie de 8-clor-3,5-dihidro-4H-pirido [2,3-b] 1,4-diazepin-4-one, 2,5 disubstituite. S-a investigat variaţia activităţii induse prin înlocuirea hidrogenului din poziţia β de la ciclul piridinic

cu un atom de clor, preparînd o serie de 8-clor-piridodiazepinone. 5 [(Dialchilamino)alchil)-8-clor-3,5-dihidro-2-metil/fenil-4H-pirido [2,3-b] [1,4]-diazepin-4-onele s-au obţinut, cu un randament acceptabil, prin refluxarea unei soluţii de xilen a acetatului de etil-acetil-sau de benzoil şi 3-amino-2-[(dialchilamino) alchilamino]-5clorpiridinelor (C). Diaminele C s-au preparat prin reducerea chimică a nitroderivaţilor corespunzători (B) cu clorură stanoasă, în vederea permiterii unei hidrogenolize extensive prin reducere catalitică. Prin acest proces s-au izolat numai compuşii cu structură D. Această reacţie corespunde cu cea deja observată pentru prepararea analogilor piridodiazepinonelor ca şi cu cea pentru clorbenzodiazepinonelor izosterice. Prin reacţia *o*-fenilendiaminelor monoalchilate cu acetoacelat de etil sau acetat de benzoil, în afară de benzodiazepinone s-au obţinut şi derivaţi imidazolici. Pentru compuşii obţinuţi se prezintă formula moleculară şi o serie de caracteristici analitice.

SAVELLI, F., BOIDO, A. şi PIU, L., Boll. Chim. Farm., **127**, nr. 6, iun. 1988, p. 153–156.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Pompe centrifugale şi turbine cu recuperarea energiei în ingineria proceselor industriale sub presiune ridicată. Industria chimică şi petrochimică necesită diferite tipuri de pompe pentru transportul unor fluide diverse. În ingineria chimică, pompele centrifugale, ca şi turbinele cu recuperarea energiei, trebuie să răspundă diferitelor cerinţe. Deşi standardele internaţionale impun anumite caracteristici minime şi propun soluţii pentru diferite probleme, operatorului îi revin opţiuni diverse cu privire la alegerea pompelor şi turbinelor. În articol se discută elementele constructive şi se dau indicaţii cu privire la alegerea rotorului, carcasei, materialelor şi a modului de etanşare a axului, în lumina siguranţei, securităţii la funcţionare, economicităţii şi costurilor de investiţii. În final se discută instalarea de pompe sub presiune ridicată în operaţii de turbine pentru recuperare de energie.

FRANKE, H.-J., HOFMANN, H., JESKE, H.-O. şi SCHILL, J., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 2, febr. 1989, p. 141–148.

E.B.

Posibilităţi cu privire la integrarea în proces la procedee distilative de separare. Pentru proiectarea unor procese de distilare bine integrate — o sarcină complexă şi rezolvată pînă în prezent încă nesatisfăcător — se folosesc în mod obişnuit regule euristice pentru rezolvarea problemei fundamentale de stabilire corespunzătoare a succesiunii de separări. După alegerea conceptului de separare, se poate elabora o conexiune favorabilă de energie cu ajutorul unei analize referitoare la integrarea de căldură. O altă posibilitate o reprezintă analiza exergetică. În articol se discută pe larg analiza exergetică a separării distilative. Ca rezultat al analizei exergetice se obţine o structură generală de separare. Legat de acest aspect se discută diferite posibilităţi de simplificare, condiţiile-limită din punctul de vedere al ingineriei chimice şi măsuri care pot fi luate pentru conexiunea de energie. În final sînt date indicaţii suplimentare cu privire la calcularea cantităţilor minime de abur necesare pentru separarea unor amestecuri binare.

KAIBEL, G. şi BLASS, E., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 2, febr. 1989, p. 104–112

E.B.

Posibilităţi de instrumentaţie la prese cu masă rotativă pentru tabletare. Instrumentaţia unor asemenea tipuri de prese foloseşte atît pentru studiul comportării maşinii ca atare, cît şi pentru dirijarea greutăţii tabletelor şi cercetarea comportării, în funcţie de timp, a materialelor la deformare. În timp ce sesizarea datelor măsurabile în vederea dirijării maşinii a devenit o rutină la fabricarea tabletelor, procesele care au loc la comprimare mai rămîn un subiect pentru multe cercetări. Pot fi măsurate forţe foarte diferite, cum sînt forţele de presare, ejectare, reziduale, de rezistenţa matricei, de raclare. Pentru măsurătorile de forţă se folosesc de obicei benzi pentru măsurarea întinderii. Pentru măsurători exacte se mai folosesc în plus şi dispozitive piezoelectrice de preluat forţe. Se face o comparaţie între aceste două tipuri de dispozitive de măsurare de forţe, în lumina avantajelor şi dezavantajelor lor. De asemenea sînt prezentate diferitele posibilităţi de instrumentaţie la presele cu masă rotativă pentru tabletare. În articol se arată stadiul actual al cunoştinţelor referitoare la aceste aspecte şi problemele ale căror cunoştinţe mai trebuie completate. Detaliat sînt discutate forţele măsurabile menţionate.

SCHMIDT, P. C., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 2, febr. 1989, p. 115–123.

E.B.

Noi sisteme de convertor pentru sinteza metanolului. Producţia actuală de metanol se bazează exclusiv pe reacţia catalitică între hidrogen şi oxid de carbon, pentru care, in instalaţiile moderne, se folosesc catalizatori de cupru cu mare selectivitate. Temperatura necesară este de cel puţin 480 K, iar presiunea minimă trebuie să fie 4 MPa. După condensarea metanolului, materiile prime, recomprimate şi încălzite, sînt recirculate în reactor. Într-o lucrare anterioară, autorii au constatat că se pot realiza economii considerabile de costuri de investiţii, de energie şi de materii prime dacă se îmbunătăţeşte conversia în aşa măsură încît recircularea gazului de sinteză nereacţionat poate fi evitată. În prezentul studiu se discută două procedee alternative pentru fabricarea metanolului: cu un sistem de reactor gaz/solid/solid cu stropire (GSSTFR: Gas-Solid-Solid Trickle Flow Reactor) şi cu un sistem de reactor cu evacuare intermediară a produsului (RSIPR: Interstage Product Removal). La principiul GSSTFR, produsul format pe catalizator este îndepărtat direct din reactor cu ajutorul unui absorbant solid care curge prin stratul de catalizator. Recircularea nu mai este necesară, conversia atingînd 100%. La principiul RISPR, se efectuează o absorbţie selectivă a metanolului. Drept solvent a fost ales tetraetilenglicol-dimetileter. Conversiile realizate la temperatura de reacţie sînt foarte mari. Pentru compararea, din punct de vedere tehnic şi economic, al celor două variante s-a ales drept bază sinteza metanolului la presiune joasă după Lurgi, considerată drept un procedeu disponibil foarte eficient. Sînt prezentate şi discutate schemele tehnologice ale celor două procedee alternative pentru sinteza metanolului. Cercetările cu privire la economicitate se referă atît la costurile de investiţii, cît şi la consumurile specifice de materii prime şi energie. Deşi datele disponibile pentru cele trei procedee nu sînt complete, existînd numai rezultate experimentale obţinute pe cîte o instalaţie mică, pentru cele două variante, este totuşi posibilă tragerea unor concluzii clare cu privire la avantajele şi dezavantajele sistemelor de convertor. Pentru RISPR se recomandă o dezvoltare ulterioară pe o scară semiindustrială.

WESTERTERP, K. R., KUCZYNSKI, M., BODEWES, T. N. şi VRIJLAND, M. S. A., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 3, mart. 1989, p. 193–199.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Experienţe dobîndite la funcţionarea unor coloane cu talere perforate cu diametrul de 1,80 m la procedeul amoniac—sodă. Unul din ţelurile cercetării ştiinţifice din R.D.G. este intensificarea şi obţinerea unei configuraţii cît mai raţionale a procedeului amoniac—sodă. Aceasta se poate realiza prin introducerea unor aparate cu eficienţă ridicată, în diferitele etape ale procesului. În special la etapa de carbonizare, în care soluţia amoniacală de clorură de sodiu este trecută, cu ajutorul dioxidului de carbon, în $NaHCO_3$, în turnuri de precipitare, introducerea unor asemenea aparate trebuie să răspundă unor aşteptări exigente. Asemenea coloane de precipitare sînt alcătuite din partea de absorbţie, prevăzută cu pasete pentru repartizarea gazului, şi partea de răcire, prevăzută cu cutii de răcire pentru răcirea soluţiei, între care sînt de asemenea dispuse pasete. În partea de absorbţie se produce NH_4HCO_3 din componente, iar în partea de răcire au loc transformarea NH_4HCO_3 în $NaHCO_3$ şi cristalizarea acestui produs. În anul 1985, la VEB Vereinigte Sodawerke „Karl Marx" (R.D.G.) a intrat în funcţiune prima coloană experimentală, cu un diametru de 1,80 m, în care au fost introduse talere

perforate în locul pasetelor din partea de absorbţie a coloanei. Aceste coloane ating o putere cu circa 50% mai mare în comparaţie cu aparatele convenţionale, concomitent cu o mai bună conversie a clorurii de sodiu în carbonat acid de sodiu. Mai trebuie realizată o optimizare la partea de răcire a coloanei, pentru evitarea unei reamestecări şi pentru realizarea unei îmbunătăţiri a structurii granulare a cristalizatului, menţinîndu-se nivelul conversiei.

FRÜHAUF, W., WAGNER, U. şi LISTING, D., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 3, mart. 1989, p. 129–130.

E.B.

Înnobilare superioară în chimia anorganică prin închiderea unor circuite de materiale pe exemplul unei complexe valorificări economico-materiale a zgurilor cu fosfor. Copierea în industrie a unor circuite de materiale analoge celor care se produc în natură reprezintă o cale lungă şi costisitoare. Ea este, însă, realistă şi poate fi realizată în măsura în care devine posibilă, atît din punct de vedere economic cît şi tehnic, legarea între ele a diverselor fluxuri liniare de materiale, formînd circuite cît mai închise de materiale. Acestea sînt importante atît pentru o producţie ridicată şi eficienţă mărită, cît şi pentru protecţia mediului înconjurător. Un exemplu pentru acest principiu îl reprezintă valorificarea economico-materială complexă a zgurilor cu fosfor prin dezagregare cu acid clorhidric. Este prezentat un procedeu care închide un circuit între acidul clorhidric provenit din alte producţii (chimia unor clorurări organice) şi fabricarea fosforului pe cale termoelectrică, cu valorificarea aproape completă (peste 96%) a materialelor introduse şi obţinerea de produse care intră în noi circuite de produse. La fabricarea fosforului, unul din procesele cele mai consumatoare de energie din tehnologia anorganică, consumul de energie situîndu-se în domeniul 14 000–15 000 kW.h/t fosfor, rezultă circa 8–10 t zgură la tona fosfor. Circa 1/3 din energie rămîne în zgură. În funcţie de materiile prime folosite la fabricarea fosforului, zgura conţine, pe lîngă SiO_2 şi CaO, drept componente principale, şi o proporţie redusă de „pămînturi rare". Proporţia de „pămînturi rare", conţinutul ridicat de energie şi conţinutul ridicat de componente ale varului şi silicei fac că zgura cu fosfor să fie o materie primă secundară foarte valoroasă pentru valorificarea ei în vederea obţinerii acestor componente. Se prezintă şi se discută schema tehnologică pentru valorificarea zgurii cu fosfor în vederea obţinerii de silice de precipitare, clorurii de calciu şi un concentrat de „pămînturi rare". Sînt discutate şi acţiunile pe care procedeul prezentat le manifestă cu privire la protecţia mediului înconjurător, economia de materiale şi valorificarea la gradul cel mai înalt.

COTTA, F. şi FÜRTIG, H., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 3, mart. 1989, p. 116–119.

E.B,

Noi cunoştinţe cu privire la mecanismul fabricării acidului fluorhidric din fluorină şi acid sulfuric. Acidul fluorhidric – produsul cheie al chimiei fluorului – se fabrică din fluorină şi acid sulfuric concentrat, într-un proces în două etape. În prima etapă, materiile prime, încălzite în prealabil, sînt amestecate într-un prereactor şi aduse la reacţie la o temperatură de circa 343 K, funcţie de condiţiile de reacţie. Rezultă $Ca(HSO_4)_2$ şi HF. Acidul fluorhidric format se dizolvă în mare parte în acidul sulfuric şi rezultă un echilibru între aceşti doi acizi şi acidul fluorsulfonic (HSO_3F) şi apă. Gradul de conversie depinde de temperatură şi de durată. În a doua etapă, produsul de reacţie, sub formă fluidă sau de fărîmituri umede, este trecut într-un cuptor rotativ cu temperatură interioară de 443 K, şi menţinut timp de 180–200 min. Se produce descompunerea termică a $Ca(HSO_4)_2$ în $CaSO_4$ şi H_2SO_4 precum şi reacţia dintre H_2SO_4 şi CaF_2 nereacţionată. Acidul fluorhidric gazos format atît în prereactor cît şi în cuptorul rotativ este uscat prin spălare cu acid sulfuric şi apoi supus unei condensări. În timp ce HF gazos la ieşirea din prereactor antrenează şi H_2O, HF gazos provenit din cuptorul rotativ nu conţine H_2O, ci numai HSO_3F, astfel încît, la combinarea celor două fluxuri de gaze, are loc o hidroliză a HSO_3F cu stabilirea unui echilibru funcţie de temperatură. Ca urmare, la fabricarea de HF, roluri importante ca produse intermediare le revin sulfatului acid de calciu şi acidului fluorsulfonic. Pe baza cercetării echilibrului sistemului $HF-H_2SO_4 = HSO_3F-H_2O$, în condiţii industriale, în lumina cunoştinţelor cu privire la $Ca(HSO_3)_2$, este discutat chimismul fabricării acidului fluorhidric, separat pe etape: reacţiile care au loc în prereactor (la temperatura camerei şi la temperatură ridicată) şi cele care se produc în cuptorul rotativ. Sînt date cîteva indicaţii experimentale analitice.

HASS, D., KEMNITZ, E., FISCHER, B. şi OESE, W., Chem. Tech. (Leipzig) **41**, nr. 4, apr. 1989, p. 144–147.

E.B.

Caracterizarea tipurilor de caolin spaniole de uz farmaceutic. I. Compoziţia chimică şi mineralogică, proprietăţi fizico-chimice. Caolinul, un silicat de aluminiu hidratat natural, posedă compoziţii variabile. Caracteristicile chimice şi structurale îi conferă o serie de proprietăţi: culoarea albă, inerţie chimică, lipsă de toxicitate, mărime mică a particulei, suprafaţă, mare putere de adsorbant şi aderent etc., care permite utilizarea sa, pe scară largă, în industria farmaceutică. Se utilizează ca protector intestinal şi adsorbant, diluant inert, stabilizator. Pentru uz farmaceutic trebuie să fie mineralogic pur, dar nu se poate obţine perfect pur fiind afectat de impurităţi provenite de la caolinit polimorf şi alte minerale, cum ar fi: mica, cuarţ, vermiculita, montmorilonit etc. O excepţie îl constituie caolinul de Georgia de o puritate de peste 99%, fiind posibil de utilizat fără nici un proces de sortare. Pentru utilizările caolinului este necesar să se identifice şi cuantifice impurităţile. Puritatea minerală s-a măsurat direct prin difracţie cu raze X şi analiză chimică şi cuantificare a proprietăţilor de suprafaţă. Se prezintă caracteristicile probelor analizate şi rezultatele analizei mineralogice semicantitative.

GARNIZ, E., CABALLERO, E., DELGADO RODIQUEZ, M. şi DELGADO CALVO FLORES, R., Boll. Chim. Farm., **127**, nr. 5, mai 1988, p. 114–120.

M.M.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Optimizarea unei sinteze industriale a formanilidei cu metode ale planificării statistice a testelor. Pentru sinteza industrială a formanilidei se cunosc diferite procedee, o variantă tehnologic simplă şi economic favorabilă pornind de la anilină şi formamidă. Reacţia nu necesită solvent şi se desfăşoară la temperatură ridicată. Amoniacul rezultat concomitent este îndepărtat prin insuflare de azot. În articol este descrisă optimizarea unei sinteze industriale a formanilidei, folosind în acest scop metode ale planificării statistice a testelor. Această optimizare se desfăşoară în două etape. În prima etapă sînt selectaţi parametrii cei mai importanţi ai procesului cu ajutorul schemei Plackett-Burman. Aceşti parametrii sînt apoi variaţi conform unui plan Box-Hunter, efectele sînt cercetate prin analize de regresie. Ca metode de regresie s-au aplicat analiza liniei de coastă Hoerl-Jackson şi procedeul Efroymson. Trecerea condiţiilor optimizate de teste de la condiţii de laborator la condiţii industriale a condus la o mărire a randamentului spaţiu-timp. Astfel, randamentul mediu a sintezei industriale optimizate a atins, două o durată de reacţie de 15 ore, 95%, faţă de randamentul de 85–90% realizat după 72 ore de reacţie în cazul procedeului neoptimizat, aplicat anterior. Totodată şi proporţia de componente răşinoase din formanilidă, rezultate la solicitarea termică a produsului în timp, a fost puternic micşorată.

GÖHMANN, B., MEISSNER, D., STIEBITZ, V. şi NIELAS, H.-J., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 3, mart. 1989, p. 124–126.

E.B.

Fabricarea şi folosirea unor soluţii de răşini siliconice. În anul 1956 a început la VEB Chemiewerk Nünchritz producţia de soluţii de răşini siliconice ca primul produs siliconic polimer din R.D.G. Se face un istoric al dezvoltării producţiei acestei ramuri a tehnologiei organice din VEB Chemiewerk Nünchritz, cu accentu' pus pe fabricarea unei noi palete de soluţii de răşini siliconice. Ţinînd seama de cerinţele adresate noilor produse şi tehnologiei lor, a fost realizată o nouă instalaţie care a intrat în funcţiune în 1985. Ca materii prime silanice pentru răşini metilfenilsiliconice s-au folosit metiltriclorsilan, dimetildiclorsilan, feniltriclorsilan, metilfenil-

triclorsilan şi difenildiclorsilan, iar pentru răşinile metilsiliconice exclusiv metiltriclorsilan. Metoda iniţială cu recipient agitat discontinuu, folosită pentru fabricarea soluţiilor de răşini siliconice, a fost înlocuită cu un proces continuu, standardizat. Produsele de reacţie au fost mai întîi hidrolizate în acid clorhidric apos şi toluen şi apoi spălate. Urmează concentrarea soluţiilor toluenice, cu eliminarea toluenului, în măsura cerinţelor prelucrării următoare. Condensarea catalitică a soluţiilor de răşini se face discontinuu, ca să se poată realiza multitudinea de tipuri. Răşinile siliconice condensate sînt apoi dizolvate în solvenţi adecvaţi, filtrate şi potrivite la concentraţiile cerute. La fabricarea soluţiilor de răşini metilsiliconice se introduce o metanoliză a metiltriclorsilanului, premergătoare hidrolizei. Proprietăţile răşinilor sînt realizate prin formularea şi varierea parametrilor procesului. Sînt prezentate sortimentele şi aplicaţiile principale ale acestora. În prezent se lucrează la o intensificare a instalaţiei existente, cu urmărirea diferitelor obiective.

DIETRICH, W., HEINRICH, L., şi NEUMANN, R., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 3, mart. 1989, p. 127–129.

E.B

Formarea antrasemichinonei în condiţiile fierberii alcaline a lemnului. Experimente spectrale de rezonanţă de spin electronic (RES) şi de absorbanţă electronică demonstrează că variaţia reversibilă cu temperatura a concentraţiei de radicali anionici în sistemul antrachinonă (AQ) – antrasemichinonă (AS) – antrahidrochinonă (AHQ) în mediu apos alcalin este o proprietate a acestui sistem şi nu a sistemului mai complicat catalizator-lemn. Compuşii-model de lignină prezenţi în concentraţii mici nu au influenţă asupra acestei variaţii. O creştere a concentraţiei de radicali este însoţită de o schimbare a culorii soluţiei din roşu în galben. În condiţiile de fierbere a lemnului, AQ poate fi redusă fie de hidrocarburi, fie de componenta de lignină a lemnului, probabil şi de numeroşi compuşi organici şi chiar de baza alcalină însăşi. Drept rezultat al acestui proces, se formează un sistem AQ–AS–AHQ.

SEVCENCO, S. M., ZUBAREV, V. E. şi RUDENKO, A. P., Croat. Chem. Acta, **61**, nr. 4, 30 dec. 1988, p. 763–773.

A.W.

Geluri ulei/apă transparente: studiul unor caracteristici fizico-chimice şi biofarmaceutice. Gelurile ulei/apă transparente formate dintr-un sistem de patru componente conţinînd doi agenţi emulgatori: Emulgin B3 şi Cetiol HE, un lichid uleios: palmitat de izopropil şi apă s-au studiat prin măsurători ale viscozităţii şi conductivităţii. De asemenea, s-a înregistrat conductivitatea gelurilor sub tratament termic. Concentraţiile de palmitat de izopropil şi Emulgine B3 se pare, că un rol esenţial în structura respectivelor geluri, ca şi influenţa lor critică asupra viscozităţii şi capacităţii de întindere pe piele a acestora. Din rezultatele privind conductivitatea se pare că gelurile ulei/apă transparente sînt sisteme stabile din punct de vedere termodinamic, în care apa constituie faza externă. În cazul majorităţii gelurilor s-a înregistrat acelaşi grad de dispersie. Rezultatele combinate sugerează că diferenţele găsite pentru valorile randamentului a diferitelor formule de fabricaţie pun în evidenţă diferenţele de structură şi/sau de consistenţă a gelului. Consistenţa structurii gelului, totuşi, nu pare a influenţa conductivitatea acestuia. De asemenea, s-a constatat că nici încălzirea nici răcirea nu modifică în mod însemnat conductivitatea, ceea ce înseamnă că gradul de dispersie a gelurilor ulei/apă, transparente, nu este influenţat de temperatură şi că temperatura fazei de inversie trebuie să fie situată la un nivel peste 95°C. După tratament termic, gelurile revin la starea iniţială. Testele de stabilitate au confirmat că stabilitatea termodinamică a gelurilor ulei/apă, transparente, devine aparentă. După o perioadă de trei luni pînă la un an de stocare, la temperatura camerei, reexaminarea macroscopică şi microscopică nu a pus în evidenţă, în nici un caz, modificarea aspectului macroscopic, a omogenităţii, clarităţii sau aspectului microscopic. Investigaţii similare privind gelurile ulei/apă, transparente, compuse cu Brij 96, ulei de parafină şi apă, au condus la aceleaşi concluzii.

PROVOST, Chr., HERBOTS, H. şi KINGET, R., Pharm. Ind., 50, nr. 10, oct. 1988, p. 1190–1195.

M.M.

Efectul diluanţilor dezagreganţilor şi forţei de comprimare asupra activităţii antiacide a comprimatelor de trisilicat de magneziu. În vederea elucidării efectului agenţilor de dezagregare şi diluţiei, precum şi a forţei de comprimare asupra activităţii, in vitro a unui medicament obţinut prin comprimare directă, s-a studiat cazul comprimatelor de trisilicat de magneziu obţinut prin această metodă. Pentru prepararea comprimatelor, trisilicatul de magneziu trecut în prealabil prin sita cu dimensiuni de 0,30 mm, s-a amestecat cu diluanţi şi dezagreganţi compresibili direct, într-un malaxor cubic, timp de 30 min, cu o viteză de 60 rpm. Masa obţinută s-a comprimat pe o presă excentrică utilizîndu-se poansoane cu diametrul de 13 mm şi forţe de comprimare de 8, 14 şi 10 kN. S-au utilizat ca diluanţi: celuloză microcristalină (Avicel PH 101, α-celuloză măcinată mecanic (Elcema F150) α-celuloză în formă granulată (Elcema G250) şi amidon de porumb compresibil direct (Starch 1500), iar ca dezagreganţi: carboximetilceluloză sodică reticulată (Ac–Di–Sol), glicolat sodic de amidon (Primojel) şi polivinilpirolidonă reticulată (Polyplasdone XL). Analizîndu-se caracteristicile comprimatelor de trisilicat de magneziu obţinute (timp de dezagregare, rezistenţa la rupere, friabilitate), s-a constatat că cea mai mică forţă de comprimare care a permis să se obţină bune caracteristici s-a aplicat în cazul utilizării de Avicel PH, forţe mai mari de comprimare avînd un efect negativ asupra timpului de dezagregare şi durităţii comprimatelor. Prin combinarea de Avicel PH 101 cu dezagreganţi, atît timpul de dezagregare cît şi duritatea au descrescut, la aplicarea unei forţe de 8 şi 14 kN. Friabilitatea a fost satisfăcătoare în cazul tuturor probelor. Aceleaşi tendinţe s-au observat cu Elcema F 150. Probele preparate cu Elcema G250 s-au dezagregat foarte rapid şi au avut o bună duritate. Procentul de friabilitate a fost mare, cu excepţia cazului în care forţa de comprimare a fost de 20 kN. Încorporarea de Starch 1500 a cauzat valori mai scăzute ale rezistenţei la rupere încît se sugerează necesitatea unor forţe de comprimare mai mari.

IOVANOVIĆ, M. D., SAMARDZAIĆ, Z. J., DJURIĆ, Z. R. şi SEKULOVIC, D. V., Pharm. Ind. 50, nr. 9, sept. 1988, p. 1090–1093.

M.M.

Evaluarea comparativă a două feluri de lactoză pentru comprimarea directă a clorhidratului de pirodoxină. În vederea precizării dacă există relaţii între proprietăţile fizice ale comprimatelor şi concentraţia excipientului – în cazul comprimării directe – s-au investigat, comparativ, două feluri de lactoză (cu o curgere rapidă şi anhidră) aplicabile la prepararea de comprimate avînd drept principiu activ clorhidratul de piridoxină. Dintre proprietăţile fizice ale clorhidratului de piridoxină şi ale lactozei s-au investigat: mărimea particulei (gamă de μ); densitatea în vrac (g/cm^3); densitatea la curgere (g/cm^3); viteza fluxului (g/s); unghiul de repaus (grade); fracţia de umplutură. Pentru caracterizarea comprimatelor de vitamină obţinute s-au analizat uniformitatea greutăţii şi a grosimii; proprietăţile mecanice (rezistenţa la rupere şi porozitatea; friabilitatea); timpul de dezagregare şi dizolvare; efectul stocării asupra comprimatelor respective. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă că formulele de preparare ale medicamentului respectiv cu lactoză cu o curgere rapidă se execută mai bine, dar comprimate mai dure s-au obţinut în cazul utilizării de lactoză anhidră. S-a stabilit că între proprietăţile fizice ale comprimatelor de vitamină B6 preparate prin această metodă şi concentraţia în recipient există o relaţie liniară, care se poate exprima prin ecuaţia: $\varepsilon = \varepsilon_{100} + X_f/C$. Regresia respectivei ecuaţii este $\varepsilon_{100} = 36{,}5\%$; $X_f = 0{,}2$ şi coeficientul de corelaţie $C = 0{,}915$ pentru lactoza cu o curgere rapidă şi 37,29%, 0,112 şi 0,983 pentru lactoza anhidră. S-a constatat, de asemenea, că şarjele condiţionate cu lactoză cu o curgere rapidă s-au dizolvat într-un timp mai scurt şi au prezentat caracteristici mai bune de stabilitate, în timpul stocării.

ALY, S.A.S. şi UDEAL, O.K. Die Pharmazie, **43**, nr. 3, mart. 1988, p. 188–190.

M.M.

Prepararea şi evaluarea comprimatelor cu eliberare controlată de clorhidrat de metformin. S-au preparat comprimate de clorhidrat de metformin aplicînd tehnica de comprimare directă, granulare umedă sau coprecipitare, urmată de compri-

mare şi utilizînd ca material auxiliar: metilceluloză, etilceluloză, acetat de celuloză, triacetat de celuloză şi Eudragit RS, RL sau S. Studiile cantităţii eliberate în tampon fosfat şi HCl 0,1 N s-au efectuat asupra a patru grupuri de comprimate de metformin, comerciale, conţinînd 500 mg principiu activ şi care au corespuns cerinţelor farmacopeei britanice (adică cel puţin 70% din medicament să fie dizolvat după 45 minute). De asemenea, s-a testat un grup de comprimate conţinînd 850 mg principiu activ, în vederea dovedirii extinderii prelungirii eliberării a acestuia. Se prezintă procentual cantităţile cumulative. Rezultatele obţinute sugerează că tehnica granulării umede ar trebui să fie aplicată cu succes cu etilceluloză, Eudragit RS şi Eudragit RL. De asemenea, ca retardant al eliberării principiului activ, se poate utiliza şi metilceluloza într-o matrice preparată prin coprecipitare. S-a studiat efectul diferitelor proporţii relative de polimer asupra proprietăţilor de dezolvare. Mecanismul eliberării principiului activ din diferite matrice se presupune a fi: fie o ecuaţie de ordinul unu, fie o relaţie exprimată prin ecuaţia Higuchi (proces de difuziune controlată): $Q' = KSt^{1/2}$, $Q' = QXS$, în care Q' este cantitatea eliberată, S—aria suprafeţei comprimatului şi K — o constantă. Derivaţia ecuaţiei presupune o matrice uniformă prin care să aibă loc difuziunea. Se prezintă profilul eliberării de clorbidrat de metformin precum şi constantele cantităţii eliberate de principiul activ respectiv.

ABDALLAH, O. Y., BORAIE, N. A. şi NAGGAR, V. F., Sciences Techniques et Pratiques Pharmaceutiques, **4**, nr. 1, ian. 1988, p. 15—20.

M.M.

Evaluarea unor forme de acid 1-ascorbic direct comprimabile. Introducerea şi aplicarea cu succes a tehnicii de comprimare directă — în special pentru gama de dozare a medicamentelor, scăzută şi medie—pot fi privite ca un progres major în condiţionarea comprimatelor. Comprimarea directă, implicînd numai amestecarea şi comprimarea, oferă o stabilitate crescută formei farmaceutice obţinute şi costuri reduse (necesitînd operaţii, aparatură şi personal la un nivel redus şi un timp considerabil mai scurt). Pe de altă parte, dificultatea de încorporare de proporţii foarte reduse de medicament, asigurînd un grad de omogenizare acceptabil, poate fi rezolvată prin încercarea de obţinere a celei mai reduse game de mărimi de particulă posibilă între partea activă şi partea de diluant, din formula de fabricaţie, şi aplicînd corect tehnica de amestecare (metoda diluţiei geometrice). Majoritatea medicamentelor utilizate curent nu posedă caracteristici de curgere şi comprimare pentru a fi comprimate direct şi numai în cazul unui număr redus de principii active se poate aplica această metodă. În plus, utilizarea tehnologiei de comprimare directă în producţia de comprimate conţinînd principii active care sînt utilizate în doze cu niveluri ridicate este limitată, în special, cînd aceste principii active au o redusă capacitate de curgere şi compresibilitate. Se recomandă producerea, pentru piaţă, de forme granulate a principiilor active utilizate în doze mari şi care posedă compactibilitate redusă, cum este cazul acidului 1-ascorbic. Recent, s-au examinat trei forme granulare de acid 1-ascorbic: $-C_{97}$ granulat cu 3% amidon, $-C_{97}$ SF granulat cu 3% celuloză; —C Rôche; conţinînd 90% acid 1-ascorbic granulat cu amidon şi lactoză. Se prezintă proprietăţile fizice ale formelor de acid 1-ascorbic granulat şi efectul unor excipienţi asupra caracteristicilor de comprimare a formelor de acid 1-ascorbic granulat asupra proprietăţilor fizice ale comprimatelor, precum şi fotografiile formelor (granulară şi cristalină) ale acidului 1-ascorbic.

SALEH, S. I. şi STAMM, A., Sciences Téchniques et Pratiques Pharmaceutiques, **4**, nr. 1, ian. 1988, p. 10—14.

M.M.

PETROCHIMIE

Prelucrarea complexă a datelor privind piroliza unor amestecuri de hidrocarburi. Pe baza lucrărilor experimentale efectuate, s-a elaborat o metodă de prelucrare complexă a datelor referitoare la compoziţia amestecului de hidrocarburi lichide alimentate în instalaţia de piroliză şi a amestecului de reacţie rezultat la ieşirea din reactorul de piroliză. Din acest amestec, o fracţiune de circa 1 kg/h trece printr-un dispozitiv de luarea probelor, a cărui schemă este dată în lucrare, în care componentele lichide la presiune atmosferică şi temperatura în jur de 5°C condensează. Cantitatea produselor necondensate se măsoară cu contoare de gaze. Rezultatele analizelor şi parametrii de operare a instalaţiei de piroliză reprezintă datele de plecare pentru un program cu ajutorul căruia se pot calcula compoziţia amestecului de reacţie, conversia, căldura de reacţie şi timpul de şedere a amestecului de reacţie în reactorul de piroliză.

BARTON, J., MASEK, L. şi LEDERER, J., Chem. Prům., **39**, nr. 2, febr. 1989, p. 79—82.

T.A.

Hidrodenitrogenarea chinolinei cu zeolit de tip Y. Hidrodenitrogenarea (HDN) heterocompuşilor cu azot din ţiţeiul brut şi lichide sintetice derivate din şisturi bituminoase şi cărbuni a fost studiată folosind chinolina ca un model de compus cu azot şi benzenul ca diluant. S-au calculat vitezele de transfer de masă atît intern cît şi extern în zeolitul de tip Ni—W Y, în vederea determinării posibilităţii limitărilor de difuziune. Datele cinetice au fost obţinute într-un reactor de tip Berty, cu regim continuu, la 34—72 bar, 350—460°C şi fracţiuni molare ale hidrogenului între 25 şi 90%. Hidrogenarea benzenului utilizat ca solvent nu mai este neglijabilă cînd denitrogenarea chinolinei devine foarte avansată. În cursul lucrărilor experimentale, au avut loc dezactivarea şi reactivarea catalizatorului. Comportarea cinetică a fost redată prin modelul Langmuir-Hinshelwood, iar comportarea de gaz neideal s-a luat în consideraţie prin intermediul ecuaţiei de stare Redlich-Kwong. Un algoritm de prognoză, bazat pe simplificarea mecanismului propus pentru HDN, a reprodus bine datele experimentale.

YU, CH.-YU, HATCHER, W. J., JR. şi BERTSCH, W., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 1, ian. 1989, p. 13—20.

A.W

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13.25.90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15.68.99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64 — 66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă — 133, Bucureşti

Index 44304

ROMANIAN DETERGENTS

— products of a developing branch of the domestic chemical industry —

Wash your laundry spotless clean!

Our detergents, in a large assortment, meet various household necessities:

- pre-washing detergents
- controlled foaming detergents for automatic washing machines
- detergents for vat washing machines
- detergents for fine underwear washing
- multipurpose detergents

Exporter:
CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 CHICO-R
Fax: 81 76 45

VARNISH
LAQUER
PAINT

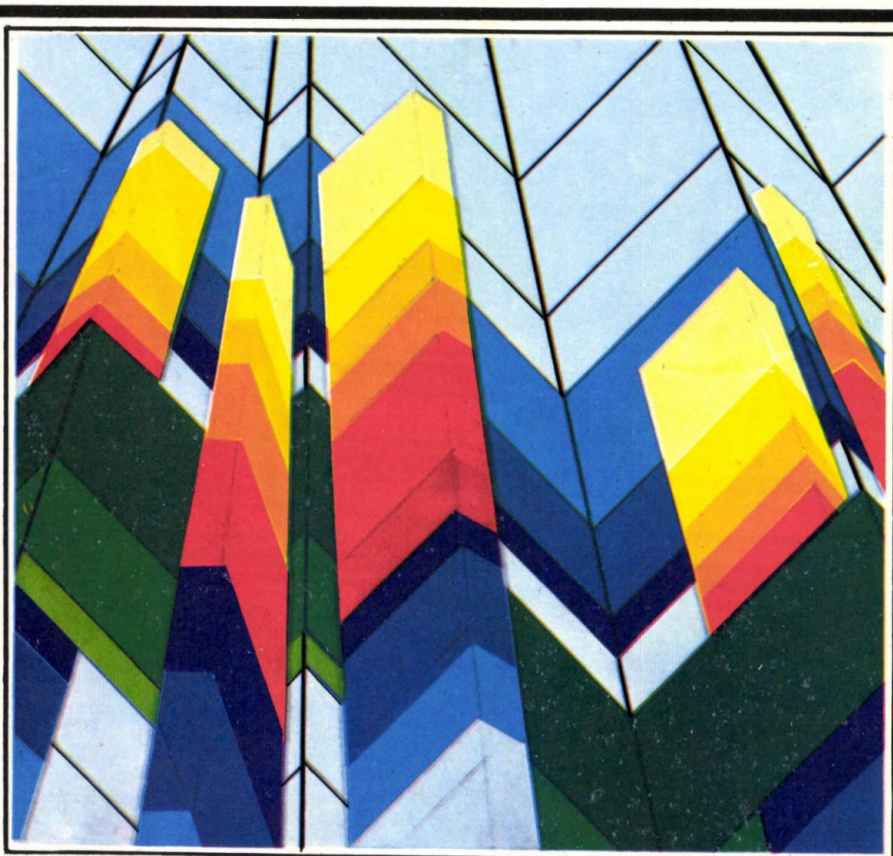
equals showy, enduring, fast results

for anticorrosive protection, waterproof resistance, finishing, polishing of metal, wood or other surfaces.

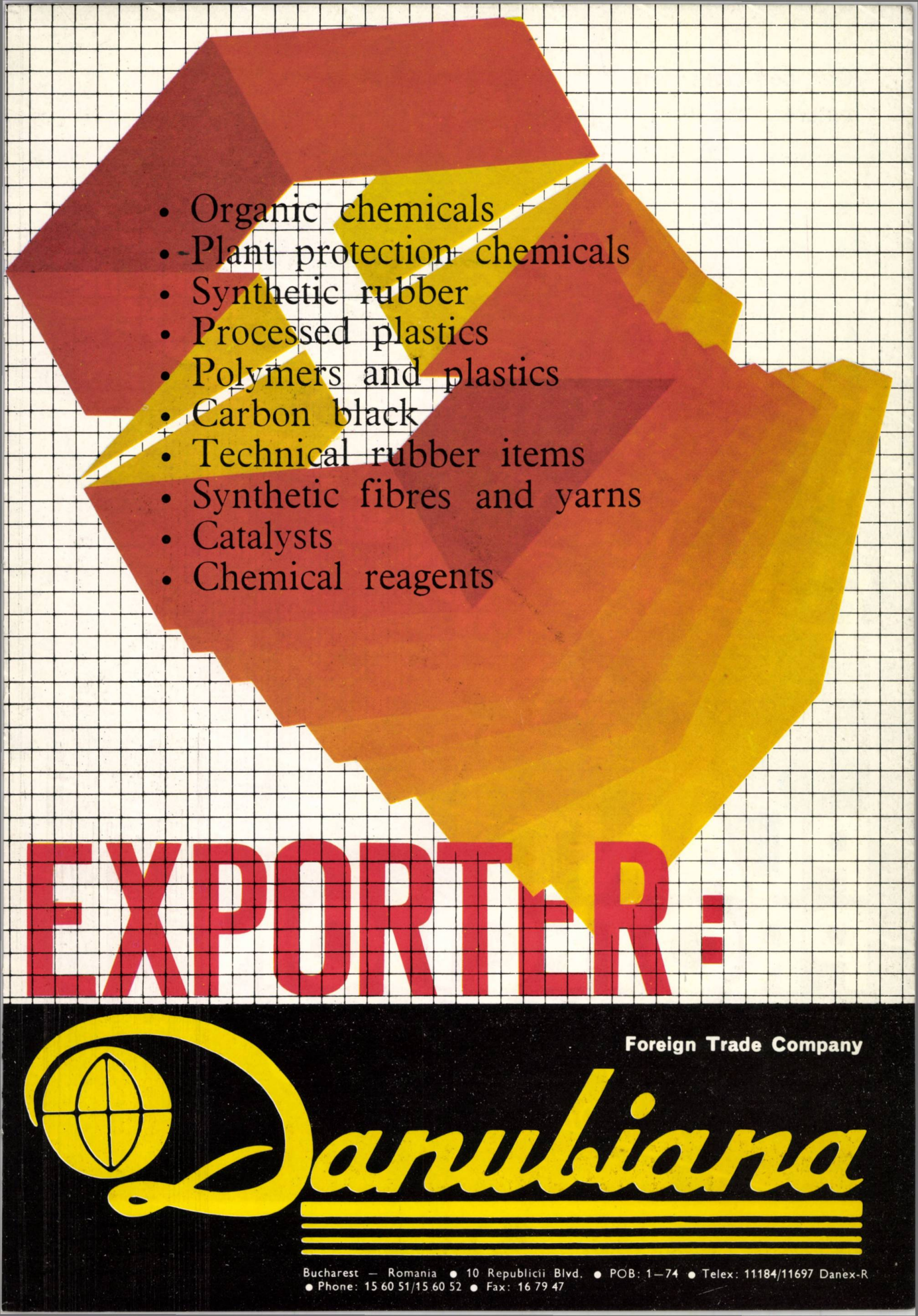
A wide range in many colours: paint
lacquer
varnish
enamel
filler
primer

Air or stove-drying products for industry, construction, household, road-marking— manufactured by the Romanian chemistry.

Exporter: CHIMICA Foreign Trade Company
Bucharest – Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 Chico-R
Fax: 81 76 45



Chimica

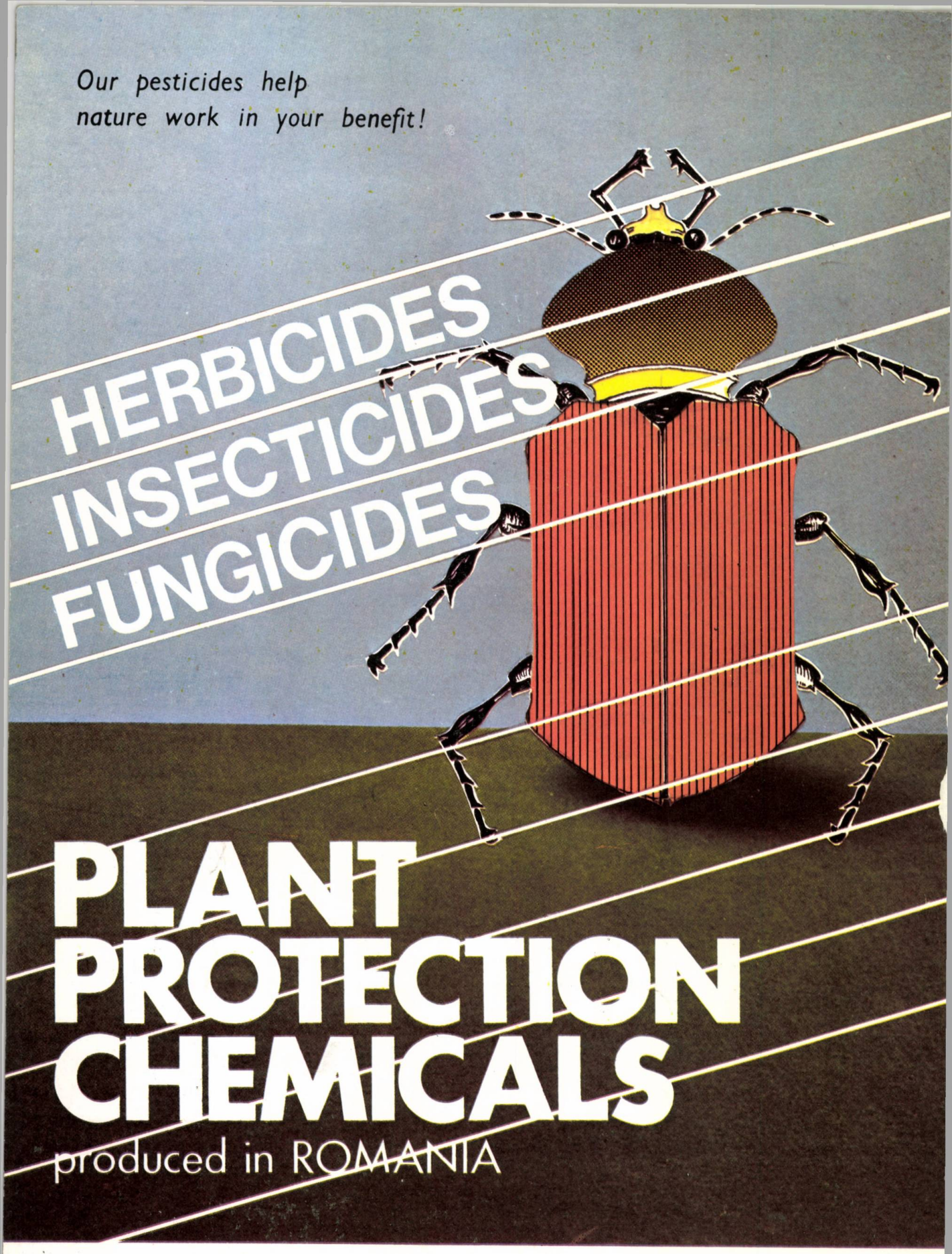


Foreign Trade Company

Danubiana

Bucharest — Romania • 10 Republicii Blvd. • POB: 1—74 • Telex: 11184/11697 Danex-R
• Phone: 15 60 51/15 60 52 • Fax: 16 79 47

Our pesticides help
nature work in your benefit!



HERBICIDES
INSECTICIDES
FUNGICIDES

PLANT PROTECTION CHEMICALS

produced in ROMANIA

THE EXPORTER — AT YOUR SERVICE —

Danubiana
Foreign Trade Comp.

Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1—74
Telephone: 15 60 51/15 60 52
Telex: 11184/11697 Danex-R
Fax: 16 79 47

1990 MAR 20

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52. ● Telex: 11184/11697 Danex-R

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 100 markets world-wide!

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 25 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and artiflcial fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.

9-10
·89
E 1446
Vgj.
REFERÁLVA
R 1990 -01- 03

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România
Septembrie — Octombrie 1989
vol. 40 — pag. 757 — 852
Chem. Abs.
RCBUAU 40 (9-10) 757 — 852
(1989)

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

Our "family" is large; we have friends everywhere — but this is only natural because one never can do without us!

TECHNICAL RUBBER ARTICLES

from ROMANIA

Industry · Agriculture · Cars

car items ● profiled & pressed gaskets, joints & joint packings, O-rings, sleeves, fittings, pipes, tubes, slabs ● technical sheets & plates ● automobile floor-mats ● low-, medium & high-pressure hoses ● cone & drive belts ● conveyer belts ● and others of the "family"

Not only common sense teaches us small things may solve big problems — technical rubber articles do, too!

For info please address to:

Danubiana

DANUBIANA Foreign Trade Company
Bucharest-Romania ● 10, Republicii Blvd. ● Phone: 15 60 51/15 60 52 ● Telex: 11184/11697 Danex-R ● P.O.B.: 1–74 ● Fax: 167947

1990 MAR 2 6

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

sep. — oct. 1989
vol. 40, pag. 757—852
Chem. Abs:
RCBUAU 40 (9—10) 757—852
(1989)

9-10

COLEGIUL DE REDACȚIE

NICOLAE BĂRBULESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); MAGDALENA GEORGESCU (redactor de rubrică)

Plenara Consiliului Național al Științei și Învățământului 760

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu 761

G. MUSCA, G. POP și S. GEORGESCU

Cercetări privind obținerea fotocatalitică a hidrogenului, sub forme chimic legate, din apă 767

R. VÎLCU, V. MELTZER, I. CIOCĂZANU și C. CÎMPEANU

Studiul unor sulfamide prin calorimetrie dinamică diferențială 771

A. PĂTRUȚ, G. MARCU și A. BOTAR

Heteropolianioni transportori de dioxigen. I. Sinteza heteropolianionilor 775

I. TODEA și R. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferențial. IV. Aplicarea modelului cu recipiente în serie la curgerea fazei solide 781

M. ȘTEFĂNESCU, V. SASCA, M. BÎRZESCU, D. CRIȘAN și M. MRACEC

Obținerea cromitului de cupru prin descompunerea termică a complexului heteronuclear de Cr(III) — Cu(II), conținînd ca ligand dianionul de glioxilat, $C_2H_2O_4^{2-}$ 788

L. M. BĂLOIU, M. IONESCU și A. ANGELESCU

Controlul reacției de esterificare a acidului adipic prin spectrofotometrie în IR 792

C. MĂRUȚOIU, C. SÂRBU și P. BODOGA

Caracterizarea pulberii de alumină R pentru cromatografia pe strat subțire 796

S. POPOIU, T. MAZĂRE, F. BLIDIȘEL și B. TOMI

Separarea și purificarea reniului din soluții acide de sulfat de aluminiu 799

M. BĂCANU, P. DUMITRESCU și C. SIMU

Analiza gazelor (H_2, O_2, N_2) în hidruri de titan 804

S. SÂRBU, C. BOCĂNECI și A. CRUCEAN

Aparat pentru măsurarea rezistenței la forfecare a peliculei de adezivi 808

A. CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurilor și reacțiilor chimice. XIII. Matrici de reacție pentru ruperea și formarea legăturilor monoelectronice 812

V. RADCENCO

Considerații privind teoria fenomenologică generală a interacțiunilor politropice conservative. I. Interacțiuni în sisteme mecanice 817

A. WOINAROSCHY

Simularea dinamică a proceselor de absorbție 824

SCURTE COMUNICĂRI

A. NACU, T. ONOFREI și V. DULMAN

Analiza jarozitului de sodiu din leșiile obținute la prelucrarea concentratelor complexe de zinc 829

Biotehnologie 840 ● Brevete 780, 787, 795, 798, 816, 823, 828, 830 ● Cronică 803 ● Documentare 842 ● Noutăți pe meridiane 831 ● Recenzii 774, 807

CONTENTS

Plenary Meeting of the National Council of Science and Education 760

Speech of Academician Doctor Engineer Elena Ceaușescu 761

G. MUSCA, G. POP, S. GEORGESCU
Study of the Photocatalytical Obtaining of Chemically Bound Hydrogen from Water 767

R. VÎLCU, V. MELTZER, I. CIOCĂZANU, C. CÎMPEANU
Study of Sulpha Drugs by Differential Dynamic Calorimetry 771

A. PĂTRUȚ, G. MARCU, A. BOTAR
Dioxygen Carrying Heteropolyanions. I. Heteropolyanion Synthesis 775

I. TODEA, R. TUDOSE
Continuous Fluidization with Differential Contact. IV. Application of Successive Vessels to Solid Phase Flow 781

M. ȘTEFĂNESCU, V. SASCA, M. BÎRZESCU, D. CRIȘAN, M. MRACEC
Obtaining of Copper Chromite by Thermal Decomposition of the Cr(III) Cu(II) Heteronuclear Complex Containing Glyoxilate Dianion $C_2H_2O_4^{2-}$ as a Ligand 788

L. M. BĂLOIU, M. IONESCU, A. ANGELESCU
Control of the Esterification Reaction of the Adipinic Acid by IR Spectrophotometry 792

C. MĂRUȚOIU, C. SÂRBU, P. BODOGA
Characterization of R Alumina Powder by Thin Layer Chromatography 796

S. POPOIU, T. MAZĂRE, F. BLIDIȘEL, B. TOMI
Separation and Purification of Rhenium from Acid Solutions by Aluminium Sulphate 799

M. BĂCANU, P. DUMITRESCU, C. SIMU
Analysis of gases (H_2, O_2, N_2) in Titanium Hydrides 804

S. SÂRBU, C. BOCĂNECI, A. CRUCEAN
Device for Measuring the Shear Strength of the Adhesive Film 808

A. CĂLUȘARU
Non-numerical Mathematical Expression of Chemical Structures and Reactions. XIII. Reaction Matrices for Dissociation and Formation of One-electron Bonds 812

V. RADCENCO
Considerations Regarding the General Phenomenological Theory of Conservative Polytropic Interactions. I. Interaction in Mechanical Systems 817

A. WOINAROSCHY
Dynamic Simulation of the Absorption Processes 824

BRIEF REPORTS

A. NACU, T. ONOFREI, V. DULMAN
Analysis of Sodium Jarosite in Leaches from the Processing of Complex Zinc Concentrates 829

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Пленум Национального Совета по науке и образованию 760

Речь товарища академика доктора инженера Елены Чаушеску 761

Г. МУСКА, Г. ПОП, С. ДЖОРДЖЕСКУ
Исследования по фотокаталитическому получению водорода, в химически связанных формах, из воды 767

Р. ВЫЛКУ, В. МЕЛЦЕР, И. ЧОКЭЗАНУ, К. КЫМПЯНУ
Изучение некоторых сульфамидов при помощи дифференциальной динамической калориметрии 771

А. ПЭТРУЦ, Г. МАРКУ, А. БОТАР
Гетерополианионы переносчики дикислорода. I. Синтез гетерополианионов 775

И. ТОДЯ, Р. ТУДОСЕ
Непрерывное сжижение с дифференциальным контактом. IV. Применение модели с последовательными сосудами при течении твёрдой фазы 781

М. ШТЕФЭНЕСКУ, В. САСКА, М. БЫРЗЕСКУ, Д. КРИШАН, И. МРАЧЕК
Получение хромита меди путем термического разложения гетероядерного комплекса Cr (III) — Cu (II) содержащего дианион глиоксилата $C_2H_2O_4^{2-}$ в качестве лиганда 788

Л. М. БЭЛОЮ, М. ИОНЕСКУ, А. АНДЖЕЛЕСКУ
Контроль реакции этерификации адипиновой кислоты при помощи ИК спектрофотометрии 792

К. МЭРУЦОЮ, К. СЫРБУ, П. БОДОГА
Характеристики порошкообразного оксида алюминия R для тонкослойной хроматографии 796

С. ПОПОЮ, Т. МАЗЭРЕ, Ф. БЛИДИШЕЛ, Б. ТОМИ
Выделение и очистка рения из кислых растворов сульфата алюминия 799

М. БЭКАНУ, П. ДУМИТРЕСКУ, К. СИМУ
Анализ газов (H_2, O_2, N_2) в гидридах титана 804

С. СЫРБУ, К. БОКЭНЕЧЬ, А. КРУЧАН
Аппарат для измерения сопротивления сколу адгезивных плёнок 808

А. КЭЛУШАРУ
Нечисловое математическое выражение химических структур и реакций. XIII. Матрицы реакций для разрыва и образования одноэлектронных связей 812

В. РАДЧЕНКО
Соображения в связи с общей феноменологической теорией консервативных политропных взаимодействий I. Взаимодействия в механических системах 817

А. ВОИНАРОСКИ
Динамическое симулирование процессов абсорбции 824

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. НАКУ, Т. ОНОФРЕЙ, В. ДУЛЬМАН
Анализ ярозита натрия из щелоков, получаемых при переработке комплексных концентратов цинка 829

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

Plenum des Landesrates für Wissenschaft und Unterricht 760

Rede der Genossin Akademiemitglied Doktor Ingenieur Elena Ceaușescu 761

G. MUSCA, G. POP, S. GEORGESCU
Untersuchungen der fotokatalytischen Herstellung von Wasserstoff in chemisch gebundener Form aus Wasser 767

R. VÎLCU, V. MELTZER, I. CIOCĂZANU, C. CÎMPEANU
Untersuchung einiger Sulfonamide durch dynamische differentielle Kalorimetrie 771

A. PĂTRUȚ, G. MARCU, A. BOTAR
Dioxygenübertragende Heteropolyanionen. I. Synthese der Heteropolyanionen 775

I. TODEA, R. TUDOSE
Kontinuierliche Verflüssigung mit Differentialkontakt. IV. Anwendung des Modells der Nachfolgebehälter auf die Strömung der festen Phase 781

M. ȘTEFĂNESCU, V. SASCA, M. BÎRZESCU, D. CRIȘAN, M. MRACEC
Herstellung von Kupferchromit durch thermische Zersetzung des heteronuklearen Komplexes von Cr(III)—Cu(II) mit einem Gehalt an Glyoxilatdianionyl, $C_2H_2O_4^{2-}$ als Ligand 788

L. M. BĂLOIU, M. IONESCU, A. ANGELESCU
Überwachung der Estherifizierungsreaktion der Adipinsäure durch IR-Spektrofotometrie 792

C. MĂRUȚOIU, C. SÂRBU, P. BODOGA
Charakterisierung des Tonerdepulvers R für die Dünnschichtchromatographie 796

S. POPOIU, T. MAZĂRE, F. BLIDIȘEL, B. TOMI
Trennung und Reinigung von Rhenium aus den saueren Aluminiumsulfatlösungen 799

M. BĂCANU, P. DUMITRESCU, C. SIMU
Analyse der Gase (H_2, O_2, N_2) in Titanhydriden 804

S. SÂRBU, C. BOCĂNECI, A. CRUCEAN
Messgerät für die Scherfestigkeit des Klebstofffilms 808

A. CĂLUȘARU
Mathematischer nicht numerischer Ausdruck der Struktur und der chemischen Reaktionen. XIII. Reaktionsmatrices für den Bruch und die Bildung der monoelektronischen Bindungen 812

V. RADCENCO
Betrachtungen über die allgemeine phänomenologische Theorie der polytropischen konservativen Wechselwirkungen. I. Die Wechselwirkung in den mechanischen Systemen 817

A. WOINAROSCHY
Dynamische Simulation der Absorptionsprozesse 824

KURZBERICHTE

A. NACU, T. ONOFREI, V. DULMAN
Analyse von Natriumjarosit aus den von der Verarbeitung der komplexen Zinkkonzentrate anfallenden Laugen 829

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

SOMMAIRE

Plénaire du Conseil National de la Science et de l'Enseignement 760

Discours de l'Académician Docteur Ingénieur Elena Ceaușescu 761

G. MUSCA, G. POP, S. GEORGESCU
Recherches concernant l'obtention photocatalitique de l'hydrogène de l'eau sous formes chimiquement liées 767

R. VÎLCU, V. MELTZER, I. CIOCĂZANU, C. CÎMPEANU
Etude de quelques sulfamides par calorimétrie dynamique différentielle 771

A. PĂTRUȚ, G. MARCU, A. BOTAR
Hétéropolyanions transporteurs de dioxygène. I. Synthèse des hétéropolyanions 775

I. TODEA, R. TUDOSE
Fluidisation continue à contact différentiel. IV. Application du modèle de récipients en série à la coulée de la phase solide 781

M. ȘTEFĂNESCU, V. SASCA, M. BÎRZESCU, D. CRIȘAN, M. MRACEC
Obtention du chromite de cuivre par la décomposition thermique du complexe hétéronucléaire de Cr(III)—Cu(II) contenant comme ligant dianionil de glyoxylate, $C_2H_2O_4^{2-}$ 788

L. M. BĂLOIU, M. IONESCU, A. ANGELESCU
Contrôle de la réaction d'estérification de l'acide adipique par spectrophotométrie en IR 792

C. MĂRUȚOIU, C. SÂRBU, P. BODOGA
Caractérisation de la poudre d'alumine R pour la chromatographie à couche mince 796

S. POPOIU, T. MAZĂRE, F. BLIDIȘEL, B. TOMI
Séparation et purification des solutions acides de sulfate d'aluminium 799

M. BĂCANU, P. DUMITRESCU, C. SIMU
Analyse des gaz (H_2, O_2, N_2) en hydrures de titan 804

S. SÂRBU, C. BOCĂNECI, A. CRUCEAN
Appareil pour le mesurage de la résistence au cisaillement de la pellicule d'adésifs 808

A. CĂLUȘARU
Expression mathématique nonnumérique des structures et des réactions chimiques. XII. Matrices de réaction pour la rupture et la formation des liaisons monoélectroniques 812

V. RADCENCO
Considérations concernant la théorie phénoménologique générale des interactions polytropiques conservatives. I. Interactions en systèmes mécaniques 817

A. WOINAROSCHY
Simulation dynamique des processus d'absorption 824

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. NACU, T. ONOFREI, V. DULMAN
Analyse du jarosite de sodium des lessives obtenues au traitement des concentrés complexes de zinc 829

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont inviteés à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

Sub președinția tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU

Plenara Consiliului Național al Științei și Învățământului

Sub președinția tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național al Științei și Învățământului, în ziua de 21 octombrie a.c. a avut loc în Capitală Plenara Consiliului Național al Științei și Învățământului.

Plenara a analizat rezultatele obținute în activitatea consacrată realizării planului de cercetare științifică și de introducere a tehnicii noi pe perioada 1986—1989, înfăptuirii programelor de dezvoltare și perfecționare a învățământului în actualul cincinal, precum și sarcinile ce revin acestor sectoare, pe baza orientărilor cuprinse în proiectul Programului-Directivă și Tezele pentru Congresul al XIV-lea al Partidului Comunist Român.

Urmărită cu deosebit interes și deplină aprobare, a fost prezentată Hotărîrea Plenarei C.C. al P.C.R. din iunie a.c. cu privire la realegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu, la Congresul al XIV-lea, în funcția supremă de secretar general al partidului.

Cei care au luat cuvîntul au pus în lumină convingerea că realegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu în funcția supremă de secretar general al partidului — opțiune de importanță fundamentală pentru toate domeniile vieții politice, social-economice, științifice și culturale — reprezintă cea mai sigură garanție a construirii cu succes a societății socialiste multilateral dezvoltate pe pămîntul patriei, a înaintării neabătute a României pe calea luminoasă a comunismului.

Plenara a evidențiat meritul de uriașă însemnătate al conducătorului partidului și statului nostru în elaborarea planurilor și programelor realiste, științific fundamentate, de dezvoltare intensivă, multilaterală a țării, pe baza celor mai noi cuceriri ale revoluției tehnico-științifice, a căror înfăptuire a făcut posibilă atingerea unor ritmuri înalte de dezvoltare economico-socială, înflorirea fără precedent a științei, învățământului și culturii, factori de însemnătate deosebită în construirea societății socialiste și comuniste.

Participanții la plenară au adus un cald omagiu tovarășei Elena Ceaușescu, eminent savant și om politic, relieînd contribuția sa deosebită la elaborarea și înfăptuirea politicii partidului și statului nostru, modul strălucit în care acționează, cu pasiune revoluționară, în vederea dezvoltării cercetării științifice și ingineriei tehnologice, înfloririi necontenite a învățământului și culturii românești, pentru utilizarea cuceririlor geniului uman exclusiv în slujba păcii, a progresului și bunăstării popoarelor.

Analiza exigentă, responsabilă a activității desfășurate în cursul actualului cincinal în domeniul cercetării științifice și introducerii tehnicii noi a evidențiat faptul că aceasta a avut la bază prevederile Planului național unic de dezvoltare economico-socială a României, fiind orientată cu prioritate spre îndeplinirea programelor de modernizare a producției, accentuarea caracterului intensiv al dezvoltării economiei naționale, creșterea nivelului tehnic-calitativ și de competitivitate al produselor românești, sporirea participării creației științifice proprii la progresul multilateral al țării.

S-a subliniat că, sub conducerea directă, de înaltă competență a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, s-a acționat permanent pentru înfăptuirea programelor adoptate de Congresul al XIII-lea al partidului, asigurîndu-se participarea activă a institutelor centrale, a unităților de cercetare științifică, inginerie tehnologică, proiectare și de producție, a cadrelor de specialitate din învățământul superior la îndeplinirea sarcinilor ce revin creației științifice din toate ramurile și domeniile activității economico-sociale.

Dezbaterile au reliefat faptul că cercetarea științifică, angajată nemijlocit în realizarea programelor de îmbunătățire a organizării și modernizare a proceselor de producție, și-a adus o importantă contribuție la dezvoltarea mai accentuată a ramurilor de vîrf, extinderea mecanizării și automatizării fluxurilor de fabricație în vederea obținerii unei înalte eficiențe economice, în concordanță cu sarcinile de creștere a productivității muncii, a calității produselor, de diminuare a consumurilor materiale și energetice, a costurilor de fabricație. Întreaga activitate de introducere a tehnicii noi a fost orientată spre crearea de produse noi și modernizate, care să conducă la reducerea importurilor și sporirea exportului, la asigurarea bazei tehnico-materiale pentru noile obiective de investiții din toate ramurile economiei naționale. S-a subliniat, în același timp, preocuparea statornică manifestată în această perioadă față de îmbinarea mai strînsă a cercetărilor fundamentale cu cele aplicative, în vederea sporirii aportului științei la realizarea prevederilor actualului cincinal, la asigurarea soluțiilor tehnice necesare dezvoltării în perspectivă a tuturor domeniilor de activitate.

Un loc important în cadrul lucrărilor l-au ocupat problemele privind îndeplinirea sarcinilor ce revin cercetării științifice în anul 1990 și în cincinalul următor, relieîndu-se însemnătatea prevederilor referitoare la dezvoltarea bazei de materii prime prin punerea în valoare a noi resurse minerale și elaborarea de tehnologii cu randamente superioare de extracție, atragerea în circuitul economic a surselor recuperabile de materiale și energie, sporirea productivității muncii, îmbunătățirea tipizării și standardizării, reducerea consumurilor specifice și mărirea eficienței economice. S-a evidențiat că realizarea exemplară a Programului de cercetare științifică și introducere a tehnicii noi în anul 1990 și în cincinalul viitor va reprezenta o importantă contribuție la intrarea patriei noastre într-o etapă nouă, superioară, a progresului său economico-social, marcată de creșterea puternică a rolului științei și tehnologiei în toate sectoarele de activitate, România devenind în deceniul următor o puternică forță în domeniile științei, învățământului și culturii.

(Continuare la p. 766)

CUVÎNTAREA TOVARĂȘEI ELENA CEAUȘESCU

Stimaţi tovarăşi,

Plenara Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului a dezbătut şi analizat în spirit critic şi autocritic — în lumina prevederilor şi orientărilor cuprinse în Programul-Directivă şi în Tezele pentru Congresul al XIV-lea al partidului, a sarcinilor şi exigenţelor puse în faţa noastră de secretarul general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu — activitatea desfăşurată în actualul cincinal pentru îndeplinirea planului de cercetare ştiinţifică şi introducere a tehnicii noi, precum şi a programelor din domeniul învăţămîntului şi al pregătirii şi perfecţionării forţei de muncă.

Totodată, pornind de la concluziile desprinse din activitatea de pînă acum, plenara a dezbătut pe larg sarcinile şi răspunderile ce revin ştiinţei şi învăţămîntului în anul 1990 — ultimul an al actualului cincinal — şi în perioada 1991—1995, care stabilesc obiectivele şi strategia dezvoltării economico-sociale a României în cincinalul următor şi în perspectiva anilor 2000—2010, în vederea înfăptuirii neabătute a Programului partidului de făurire a societăţii socialiste multilateral dezvoltate şi înaintare a României spre comunism, a ridicării patriei noastre pe trepte tot mai înalte de civilizaţie şi progres.

Lucrările plenarei noastre se încadrează în acţiunea de largă dezbatere democratică a documentelor ce vor fi adoptate de cel de-al XIV-lea Congres al partidului — la care participă practic întregul nostru partid şi popor, aceasta fiind cea mai cuprinzătoare şi aprofundată dezbatere din istoria ţării şi care ilustrează cu putere adeziunea întregii naţiuni la politica de construcţie socialistă, hotărîrea tuturor oamenilor muncii de a înfăptui neabătut această politică, ce corespunde pe deplin intereselor fundamentale ale României socialiste, de dezvoltare li-

beră, independentă și suverană pe calea progresului economic și social, de ridicare continuă a bunăstării materiale și spirituale a poporului.

Dînd expresie voinței tuturor participanților, a tuturor oamenilor muncii din cercetare și învățămînt, plenara noastră, în deplin consens cu aspirațiile și dorințele întregului popor, și-a însușit în unanimitate propunerea Plenarei Comitetului Central al partidului ca, la Congresul al XIV-lea al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu să fie reales în funcția de supremă răspundere, de secretar general al partidului. **(Aplauze puternice, prelungite)**. Hotărîrea pe care plenara noastră a adoptat-o în acest sens dă glas convingerii adînci a tuturor celor ce muncesc în domeniul științei și învățămîntului — ca, de altfel, a întregului nostru popor — că realegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu ca secretar general al partidului constituie cea mai sigură garanție a continuării măreților realizări obținute de poporul român în dezvoltarea sa economică și socială, certitudinea înaintării neabătute și victorioase a poporului român pe calea socialismului și comunismului.

Stimați tovarăși,

Documentele Congresului al XIV-lea pun cu putere în evidență marea capacitate a partidului nostru, a secretarului său general, de a analiza, în lumina concepției materialist-dialectice și istorice, stadiul și cerințele obiective ale fiecărei etape de dezvoltare a societății, de a asigura aplicarea creatoare, consecventă, a adevărurilor generale și a principiilor socialismului științific la condițiile și realitățile concrete din România.

Stabilind căile și orientările dezvoltării economice și sociale a țării în etapa actuală și în perspectivă, documentele Congresului subliniază cu putere rolul deosebit al științei și învățămîntului ca factori fundamentali ai progresului multilateral al țării, ai construirii cu succes a societății socialiste și comuniste.

Pornind de la faptul că socialismul și comunismul nu pot fi edificate decît pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii, partidul nostru, secretarul său general au pus, încă de la Congresul al IX-lea al partidului, un accent deosebit pe dezvoltarea puternică a cercetării științifice naționale și pe realizarea unui învățămînt modern, strîns legat de viață, de cerințele de progres ale societății, capabil să asigure formarea unor cadre cu o temeinică pregătire generală și de specialitate pentru toate domeniile de activitate.

Pe baza orientărilor stabilite de partid, au fost asigurate condiții materiale și organizatorice tot mai bune pentru intensificarea cercetării științifice în toate domeniile, pentru legarea tot mai strînsă a cercetării cu învățămîntul și producția. Dispunem astăzi de o largă rețea de institute și centre de cercetare, care aduc o contribuție esențială la modernizarea și perfecționarea producției, la realizarea cu succes a planurilor și programelor de dezvoltare socialistă a țării.

În același timp, s-au urmărit repartizarea judicioasă a potențialului științific pe obiective ale cercetării aplicative și fundamentale, reducerea duratei de introducere în producție a soluțiilor elaborate, așezarea activității unităților de cercetare și proiectare pe principiile noului mecanism economico-financiar, ale autogestiunii și autofinanțării.

În cei aproape 4 ani care au trecut din actualul cincinal, în cadrul dezvoltării generale a țării, cercetarea științifică a continuat să-și sporească aportul la realizarea prevederilor de plan, la perfecționarea organizării și modernizarea tuturor ramurilor economiei naționale, la creșterea nivelului tehnic și calitativ al producției. Cercetarea a acționat, de asemenea, pentru lărgirea bazei proprii de materii prime și materiale, pentru asigurarea tehnologiilor necesare recuperării și valorificării materialelor refolosibile. Au fost elaborate și aplicate noi tehnologii care au condus la reducerea consumului de energie, precum și la punerea în valoare a unor surse neconvenționale de energie.

În cadrul programelor de modernizare, a fost intensificată activitatea de reproiectare a produselor pe criteriul asigurării unei înalte productivități și unui consum cît mai redus de materii prime, materiale și energie, al creșterii calității și nivelului tehnic. Gradul de înnoire a producției în ramurile prelucrătoare ale industriei depășește, în acest an, 67 la sută.

Ca urmare a măsurilor aplicate pînă acum din programele de modernizare, în primele 9 luni ale acestui an s-a obținut un ritm de creștere de 6,6 la sută la producția-marfă industrială în principal pe seama sporirii productivității muncii.

Trebuie spus însă că rezultatele ar fi fost și mai însemnate dacă toate programele de cercetare și de modernizare ar fi fost realizate în întregime. Continuă să fie o slabă preocupare din partea cercetării și a ministerelor pentru perfecționarea tehnologiilor mari consumatoare de materii prime, materiale, energie și combustibili. În general trebuie să arătăm că multe întreprinderi, din toate ramurile, nu s-au încadrat în normele de consum aprobate, creînd astfel greutăți în asigurarea economiei naționale cu materii prime și energie. În numeroase cazuri, depășirile la normele de consum se datorează întîrzierii în aplicarea măsurilor de modernizare stabilite, precum și de introducere în circuitul economic a resurselor refolosibile — întîrzieri de care cercetarea și proiectarea sînt direct răspunzătoare.

Cu toate că în programele de modernizare s-au prevăzut sarcini concrete pentru creșterea productivității, reducerea consumurilor materiale și energetice, ridicarea nivelului tehnic al produselor, a calității și fiabilității acestora, cercetarea nu și-a concentrat în măsură suficientă eforturile în direcția realizării acestor obiective de bază ale dezvoltării economiei noastre.

Trecînd la realizarea planului pe 1990, trebuie să luăm măsuri pentru îndeplinirea în întregime a programelor de organizare și modernizare a proceselor de producție, de introducere a progresului tehnic, pe care le avem în actualul cincinal.

Cercetării și proiectării le revine sarcina de a acționa cu toate forțele pentru îndeplinirea în întregime a programelor și planurilor. De aceea este necesar ca toate cadrele din cercetare, ministere, centrale și întreprinderi să fie conștiente de marea responsabilitate ce le revine pentru îndeplinirea tuturor sarcinilor stabilite.

În următorul cincinal, 1991—1995, potrivit orientărilor cuprinse în Programul-Directivă și în Tezele pentru Congresul al XIV-lea al partidului, cercetarea științifică trebuie să-și sporească aportul la înfăptuirea obiectivelor strategice privind dezvoltarea intensivă a economiei naționale și pregătirea cadrelor necesare, realizarea unei noi calități a muncii și vieții întregului popor. În acest scop, activitatea de cercetare și introducere a tehnicii noi va fi orientată în direcția transpunerii ferme în viață a programelor de organizare științifică și modernizare a producției — programe care privesc, de fapt, întreaga activitate economică și socială și de care depinde, în mod hotărîtor, realizarea în bune condiții a tuturor prevederilor de plan.

Cea mai mare atenție trebuie acordată, în continuare, lărgirii bazei proprii de materii prime. Este necesar să crească eficiența cercetării geologice la identificarea de noi rezerve de substanțe minerale, să fie elaborate tehnologii care să asigure valorificarea complexă, cu randamente superioare a tuturor zăcămintelor, inclusiv a celor cu conținuturi mai scăzute de substanțe utile.

Importante sarcini revin cercetării în domeniul energetic, care trebuie să contribuie mai activ la perfecționarea tehnologiilor și funcționarea la întreaga capacitate a termocentralelor pe cărbune, deplina valorificare a potențialului hidroenergetic și diminuarea consumului de hidrocarburi, realizarea și exploatarea în bune condiții a centralelor nucleare, precum și la recuperarea resurselor energetice refolosibile, promovarea mai largă a surselor noi de energie — biogazul, energia solară, geotermică, a vîntului.

În ramurile industriei prelucrătoare, obiectivul esențial al cercetării trebuie să-l constituie aplicarea de tehnologii noi, care să asigure reducerea consumurilor de materii prime, materiale, combustibil și energie electrică, modernizarea producției și asimilarea de produse cu performanțe la nivelul realizărilor de vîrf pe plan mondial, iar în unele domenii superioare acestora. Se vor crea astfel condiții ca, pe ansamblul industriei, în cincinalul următor să crească cel puțin cu 20—25 la sută gradul de valorificare a materiilor prime, materialelor, combustibilului și energiei electrice.

Cercetarea din domeniul chimiei va trebui să dea, în continuare, soluții pentru valorificarea superioară a resurselor de țiței, gaze, săruri, minereuri neferoase și substanțe nemetalifere, perfecționarea structurii producției prin creșterea ponderii produselor de sinteză fină și mic tonaj, accelerarea reintroducerii în producție a subproduselor tehnologice refolosibile. Prin integrarea fazelor de prelucrare și modernizarea tehnologiilor este necesar să se asigure reducerea substanțială a consumurilor, încă mari, de materii prime, combustibil și energie.

În metalurgie va trebui să se urmărească cu maximă exigență realizarea programelor pentru reducerea radicală a consumului de cocs în furnale, creșterea coeficientului de scoatere a oțelului în producția de laminate, utilizarea rațională și eficientă a feroaliajelor, obținerea de sortimente cu caracteristici superioare, necesare industriilor de vîrf.

În industria construcțiilor de mașini, cercetarea va trebui să se orienteze în special spre asimilarea de produse și utilaje de mare productivitate, cu performanțe ridicate, îmbunătățirea structurii producției de motoare, mașini-unelte, dezvoltarea electrotehnicii și electronicii, potrivit cerințelor economiei naționale.

În toate ramurile trebuie să situăm în centrul preocupărilor — atît ale institutelor, cît și ale întreprinderilor — modernizarea și ridicarea nivelului tehnic și a calității produselor, care au un rol hotărîtor în dezvoltarea actuală a economiei noastre.

Cercetarea agricolă — care și-a adus o contribuție însemnată la obținerea recoltelor-record de cereale, plante tehnice și alte culturi din acest an — trebuie să-și sporească, în continuare, aportul la realizarea tuturor obiectivelor noii revoluții agrare, să asigure obținerea unor producții agricole tot mai mari și stabile, a unor efective de animale cu randamente superioare, utilizarea cît mai eficientă a bazei tehnico-materiale, a resurselor de apă, a îngrășămintelor și a altor produse destinate agriculturii. Situînd la bază cele mai noi realizări ale cercetării științifice și cele mai moderne tehnologii, agricultura și industria alimentară își vor aduce o contribuție tot mai însemnată la satisfacerea cerințelor de consum, științific fundamentate, ale populației, la acoperirea celorlalte cerințe ale economiei naționale.

În acest cadru, doresc să adresez calde felicitări tuturor celor care își desfășoară activitatea în domeniul cercetării agricole pentru minunatele rezultate obținute în acest an în agricultură, rezultate cu care ne putem mîndri, acestea fiind cu mult superioare celor obținute pînă acum. **(Aplauze puternice).** Urez de a menține și dezvolta continuu rezultatele bune ale agriculturii noastre socialiste! Aș dori să obținem aceleași rezultate bune și în domeniul industriei, pentru a ne prezenta cu un număr cît mai mare de produse care să se situeze peste nivelul produselor similare pe plan mondial.

Cercetarea științifică trebuie să participe activ la realizarea programelor de organizare și modernizare în toate ramurile economiei naționale — inclusiv în construcții, silvicultură, transporturi, telecomunicații, gospodărirea apelor și celelalte sectoare de activitate.

Cercetarea științifică și tehnologică din toate domeniile să ia toate măsurile pentru protecția mediului înconjurător, a solului, apei și aerului.

Este posibil, tovarăși, să obținem rezultate bune, așa cum am obținut în agricultură în acest an și, în general, în revoluția agrară! Putem și în industrie

să obținem asemenea rezultate! Depinde de noi, de munca noastră! **(Aplauze puternice).**

Este necesar să se pună un accent deosebit pe extinderea cercetărilor interdisciplinare, pe organizarea unor colective mixte de specialiști din cercetare, proiectare, învățămînt superior și producție, asigurîndu-se, pe această bază, soluționarea unor probleme de mare complexitate pe care le ridică dezvoltarea actuală și în perspectivă a economiei naționale, scurtarea ciclului de introducere în practică a noilor rezultate ale științei.

Un rol deosebit de important va reveni, în continuare, cercetării fundamentale — din matematică, fizică, chimie, biologie —, care, îmbinată judicios cu cercetarea aplicativă, trebuie să-și sporească aportul atît la rezolvarea problemelor actuale, cît și de perspectivă.

Sarcini majore revin cercetării și în ce privește realizarea măsurilor și acțiunilor stabilite de partid pentru creșterea calității vieții, în corelare cu dezvoltarea forțelor de producție și prevederile programului de ridicare a bunăstării materiale și spirituale a întregului popor. În acest cadru, o atenție deosebită trebuie să se acorde cercetării din domeniul medicinei, în vederea îmbunătățirii, în continuare, a stării de sănătate a populației și creșterii duratei vieții active.

Cercetarea economică și social-politică trebuie să-și concentreze forțele în direcția soluționării problemelor legate de dezvoltarea economico-socială a patriei noastre în etapa actuală și viitoare. O deosebită atenție se impune a fi acordată elaborării de noi soluții pentru perfecționarea organizării muncii și producției, sporirea eficienței activității economice, aplicarea fermă a principiilor mecanismului economico-financiar. Este necesar, totodată, să fie intensificate cercetările privind procesele de bază ale edificării societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintării României spre comunism, precum și tendințele fundamentale ale evoluției lumii contemporane. Cercetarea noastră economică și social-politică va trebui să-și aducă astfel o contribuție activă la promovarea fermă a principiilor fundamentale ale socialismului științific, a pozițiilor partidului nostru.

Stimați tovarăși,

Înfăptuind orientările politicii partidului și beneficiind de o puternică bază materială creată îndeosebi după Congresul al IX-lea, învățămîntul nostru de toate gradele a obținut importante realizări. În cei patru ani care au trecut din actualul cincinal, învățămîntul a format un număr de peste 1,5 milioane de muncitori calificați, maiștri, tehnicieni și specialiști cu studii superioare. Totodată, în cadrul sistemului de perfecționare profesională și politico-ideologică a personalului muncitor, au fost cuprinși anual, în medie, 3,5 milioane de oameni ai muncii. În actualul an școlar se realizează practic cuprinderea în treapta a II-a a liceului, curs de zi și seral, a totalității absolvenților de 10 clase, asigurîndu-se astfel generalizarea învățămîntului de 12 ani.

În prezent, în școli și facultăți învață aproape un sfert din populația țării. Constituie o mîndrie pentru noi să subliniem că România se numără printre puținele țări din lume care își pregătește prin forțe proprii cadrele necesare pentru toate domeniile de activitate.

În spiritul exigențelor dezvoltării superioare a societății noastre socialiste, este necesar să crească rolul învățămîntului în pregătirea și formarea cadrelor de muncitori și specialiști cu un larg orizont de cunoștințe profesionale și de cultură generală, cu o concepție înaintată despre lume și viață. În acest sens, va trebui să se pună un accent deosebit pe îmbunătățirea conținutului întregului proces de pregătire profesională și instructiv-educativă, asigurîndu-se formarea viitorilor specialiști conform exigențelor mereu sporite ale noii revoluții tehnico-științifice și noii revoluții agrare.

Obiectivul fundamental al învățămîntului de toate gradele îl constituie — în concepția partidului nostru — pregătirea temeinică profesional-științifică a noilor generații și a tuturor oamenilor muncii, formarea și pregătirea acestora în spiritul concepției materialist-științifice despre lume și viață, al valorilor etice ale socialismului și comunismului, al atitudinii militante, patriotice și revoluționare în vederea afirmării lor ca buni cetățeni, cu un larg orizont politic, ideologic și cultural, profund implicați în vasta operă de ridicare a României pe trepte tot mai înalte de progres și civilizație. **(Aplauze puternice).**

Programul pentru viitorul cincinal prevede pregătirea și perfecționarea forței de muncă în strictă concordanță cu nevoile reale ale dezvoltării economico-sociale a patriei noastre.

Avînd în vedere aceste cerințe, va trebui să se acționeze, în continuare, pentru îmbunătățirea nomenclatoarelor de meserii și specializări, pentru formarea viitoarelor cadre în profil larg, care să le permită adaptarea rapidă la transformările ce au loc în economia națională, la noile exigențe ale științei și tehnicii.

În vederea creșterii contribuției învățămîntului la progresul general al societății noastre, este necesar să se accentueze integrarea învățămîntului cu cercetarea științifică și producția, orientînd mai ferm formarea specialiștilor în concordanță cu cerințele

prioritare, prezente și de perspectivă, ale dezvoltării economico-sociale a țării.

De asemenea, va trebui să se acorde o deosebită atenție însușirii științelor sociale, a ideologiei partidului nostru comunist. Să se acționeze în toate împrejurările în spirit revoluționar, pentru aplicarea politicii partidului nostru, pentru înfăptuirea programelor de dezvoltare economico-socială a țării!

În vederea realizării sarcinilor prevăzute în domeniul învățămîntului dispunem de cadre bine pregătite și o bază materială corespunzătoare pentru a asigura tinerilor o temeinică pregătire și educație, pentru a fi făuritori de nădejde ai socialismului și comunismului din patria noastră.

Documentele Congresului al XIV-lea, care vor fi adoptate, deschid perspective minunate științei și învățămîntului românesc, tuturor sectoarelor de activitate din țara noastră. În cei 45 de ani care au trecut de la victoria revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă — eveniment istoric pe care l-am aniversat de curînd — ne-am creat o puternică bază materială și cadre bine pregătite pentru toate sectoarele de activitate, am acumulat o experiență bogată în organizarea și conducerea vieții economice și sociale, fapt ce a făcut ca, la începutul acestui an, să lichidăm în întregime datoria externă — realizare cu care ne putem mîndri și care ne-a asigurat deplina independență economică și politică, a creat condiții pentru dezvoltarea mai puternică a țării în viitor.

Trebuie să folosim toate aceste condiții pentru a da un nou și puternic avînt întregii opere de construcție socialistă din patria noastră, pentru a dezvolta economia națională, știința, învățămîntul, cultura, pentru a transforma în realități concrete minunatele perspective pe care documentele Congresului le deschid României socialiste.

Stimați tovarăși,

Documentele Congresului al XIV-lea acordă o însemnătate deosebită participării tot mai intense a României la diviziunea internațională a muncii, la schimbul mondial de valori materiale și spirituale, pe baza principiilor de egalitate, independență și suveranitate, de neamestec în treburile interne și avantaj reciproc.

În acest cadru, este necesar să se acționeze pentru lărgirea colaborării tehnico-științifice cu statele membre ale C.A.E.R., cu toate țările socialiste, cu țările în curs de dezvoltare, precum și cu statele capitaliste dezvoltate, cu toate țările lumii. Comitetul Național pentru Știință și Tehnologie va trebui să urmărească mai riguros planificarea și realizarea acțiunilor de cooperare în acest domeniu, astfel încît sarcinile ce decurg din înțelegerile stabilite să fie integral îndeplinite, iar noile obiective de cercetare, convenite în cadrul programelor de colaborare cu alte state, să răspundă cît mai bine cerințelor concrete ale dezvoltării economico-sociale a țării.

Cercetătorii, oamenii de știință și învățămînt din țara noastră trebuie să considere ca o înaltă îndatorire a activității lor de a afirma cu putere, în toate împrejurările, voința poporului român de pace, înțelegere și colaborare între toate națiunile.

Activitatea internațională a partidului și statului nostru, a președintelui țării — pentru dezarmare, destindere și colaborare între popoare, pentru soluționarea pe cale politică a conflictelor, lichidarea subdezvoltării și instaurarea unei noi ordini economice internaționale, respectarea neabătută, în relațiile dintre state, a principiilor egalității, independenței și suveranității naționale — este apreciată ca o politică care corespunde intereselor tuturor popoarelor.

Toți cei ce muncesc în domeniul științei și învățămîntului să-și intensifice participarea, alături de întregul popor, la afirmarea activă în lume a politicii partidului nostru. Să facem totul ca știința și învățămîntul să-și pună toate forțele numai în folosul păcii, progresului și bunăstării, al dezvoltării libere a tuturor națiunilor lumii! **(Aplauze puternice, prelungite).**

În încheiere, doresc să exprim convingerea că lucrările plenarei noastre, documentele pe care le-am adoptat vor constitui — pentru toți cei ce lucrează în domeniul științei și învățămîntului — un amplu program de muncă și acțiune revoluționară, în vederea îndeplinirii exemplare a măreților obiective ce vor fi stabilite de Congresul al XIV-lea al partidului.

Să ne angajăm cu toții să întîmpinăm acest important eveniment din viața partidului și a poporului nostru cu realizări tot mai mari în îndeplinirea planului pe acest an și pe întregul cincinal, în înfăptuirea exemplară a tuturor sarcinilor ce ne revin din Programul partidului de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism! **(Aplauze puternice, prelungite).**

Vă adresez dumneavoastră, tuturor oamenilor muncii din domeniile științei, învățămîntului și culturii, întregului nostru popor cele mai calde urări de noi și tot mai mari succese în întreaga activitate consacrată înfăptuirii neabătute a politicii partidului, triumfului deplin al idealurilor socialismului și comunismului pe pămîntul patriei. **(Aplauze puternice, prelungite).**

(Urmare din p. 760)

În cursul plenarei au fost evidențiate, totodată, realizările importante dobîndite în instituțiile de învățămînt de toate gradele, care, beneficiind de orientările și sprijinul nemijlocit al tovarășului Nicolae Ceaușescu, au pregătit în primii patru ani ai cincinalului actual un mare număr de muncitori, maiștri, specialiști pentru toate sferele vieții economico-sociale, contribuind, în același timp, la perfecționarea profesională a personalului muncitor. S-a reliefat că dezvoltarea și perfecționarea rețelei învățămîntului de toate gradele au asigurat accesul tuturor fiilor țării la învățătură, știință și cultură, creînd premisele generalizării învățămîntului de 12 ani.

Dezbaterile au subliniat că acțiunea de perfecționare și modernizare a conținutului învățămîntului, cu accent pe integrarea eficientă a procesului instructiv-educativ cu cercetarea și producția — desfășurată sub directa îndrumare a tovarășei Elena Ceaușescu — s-a concretizat în îmbunătățirea programelor analitice la toate nivelurile de pregătire, prin încorporarea celor mai noi realizări ale științei, tehnicii și culturii, reflectarea tezelor, ideilor și orientărilor de inestimabilă valoare teoretică și practică cuprinse în opera secretarului general al partidului, realizarea unei gîndiri economice avansate, dozarea mai judicioasă a cunoștințelor și sporirea accesibilității acestora. O preocupare sporită s-a manifestat față de activitățile practice-aplicative cu elevii și studenții, pentru însușirea cunoștințelor și deprinderilor pe care le incumbă fiecare meserie și specialitate, folosirea cît mai eficientă a timpului afectat practicii productive, îndrumarea și controlul acestei activități, întărirea ordinii și disciplinei, intensificarea conlucrării între instituțiile de învățămînt și unitățile economice.

Participanții la dezbateri au relevat atenția deosebită ce se acordă cerinței ca prin procesul de învățămînt să se acționeze cu consecvență pentru a sădi în mintea și inima elevilor și studenților dragostea fierbinte față de patria noastră socialistă, hotărîrea de a sluji cu abnegație, prin muncă și creație, cauza partidului și poporului, de a aplica neabătut în viață normele eticii și echității socialiste.

S-a arătat că — potrivit proiectului Programului-Directivă al Congresului al XIV-lea al partidului — cuprinderea tuturor tinerilor țării în forme de pregătire corespunzătoare cerințelor nivelului de dezvoltare a economiei naționale se va desfășura în condițiile perfecționării și modernizării în continuare a învățămîntului de toate gradele, urmărindu-se integrarea organică a acestuia cu producția și cercetarea. Prin perfecționarea planurilor și programelor de învățămînt se va urmări îmbinarea armonioasă a pregătirii fundamentale, de cultură generală și social-politică, cu pregătirea tehnologică și de specialitate, pentru a contribui — printr-un proces complex și unitar — la formarea multilaterală a viitorilor muncitori și specialiști.

Participanții la plenară au dat expresie angajamentului tuturor celor ce lucrează pe tărîmul cercetării științifice și învățămîntului de a-și mobiliza întreaga energie creatoare pentru înfăptuirea exemplară a importantelor sarcini ce stau în fața acestor domenii de activitate în cincinalul viitor și în perspectivă.

După încheierea dezbaterilor, au fost aprobate, în unanimitate, documentele înscrise pe ordinea de zi.

Cu vii și entuziaste aplauze, într-o atmosferă vibrantă, participanții la plenară au adoptat, în unanimitate, Hotărîrea Plenarei Consiliului Național al Științei și Învățămîntului privind realegerea tovarășului Nicolae Ceaușescu, la cel de-al XIV-lea Congres al P.C.R., în funcția de secretar general al partidului.

Aducînd un fierbinte omagiu genialului ctitor al României socialiste moderne, care a deschis științei și învățămîntului românesc perspectiva însuflețitoare de a îndeplini un rol de frunte în asigurarea progresului multilateral al patriei, participanții au reafirmat — în aceste momente deosebite — angajamentul solemn al tuturor celor ce lucrează în domeniul cercetării științifice, al instruirii și educării tinerei generații de a dovedi că știința și învățămîntul din patria noastră îndreptățesc înalta încredere și sprijinul ce le sînt acordate, acționînd în strînsă legătură cu întregul popor pentru continua înflorire a patriei noastre socialiste, potrivit prevederilor cuprinse în Programul Partidului Comunist Român.

În încheierea lucrărilor plenarei, întîmpinată cu îndelungi aplauze, a luat cuvîntul tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național al Științei și Învățămîntului.

Cuvîntarea tovarășei Elena Ceaușescu a fost urmărită cu multă atenție și deosebită satisfacție, fiind subliniată cu puternice aplauze.

Adresînd tovarășei Elena Ceaușescu cele mai calde mulțumiri pentru cuvîntarea rostită în cadrul plenarei, tovarășul Ion Ursu, prim-vicepreședinte al Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, a spus:

Magistrala analiză pe care ați întreprins-o cu privire la calitatea muncii desfășurate pe tărîmul cercetării științifice și introducerii tehnicii noi, al învățămîntului, sarcinile pe care le-ați jalonat cu excepțională claritate și exigență revoluționară, indicațiile prin care ați dat prețioase orientări concrete muncii pentru aducerea la îndeplinire a obiectivelor ce ne stau în față, constituie pentru noi, pentru toți cei ce muncesc în domeniile noastre de activitate, un program de acțiune limpede și ferm, un îndrumar de cea mai mare valoare teoretică și practică.

Vă exprimăm, din toată inima, întreaga noastră recunoștință pentru contribuția de excepțională valoare și însemnătate pe care o aduceți la înfăptuirea politicii partidului nostru în toate domeniile, și, cu deosebire, pe tărîmul științei și învățămîntului, pentru deplina afirmare în viață a înaltei concepții a secretarului general al partidului, președintele Republicii, mult iubitul și stimatul nostru conducător, tovarășul Nicolae Ceaușescu, asupra rolului și sarcinilor noastre în înfăptuirea Programului partidului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a patriei spre comunism.

Într-o atmosferă de puternică angajare politică, participanții au adresat **tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România**, o telegramă în care este clar reafirmată hotărîrea celor ce-și desfășoară activitatea în sfera științei și învățămîntului de a acționa, strîns uniți în jurul partidului, al secretarului său general, pentru înfăptuirea exemplară a planurilor și programelor de dezvoltare multilaterală a României socialiste.

GAVRIL MUSCA
GRIGORE POP
SILVIA GEORGESCU

Cercetări privind obținerea fotocatalitică a hidrogenului, sub forme chimic legate, din apă

C.Z.: 661.961:66.097.1

Articolul se referă la procedee bazate pe două tipuri de reacții: (I) $CO_2 + 2\ H_2O \xrightarrow{h\nu} CH_3OH + 2\ O_2$ *și (II)* $N_2 + 3\ H_2O \xrightarrow{h\nu} 2\ NH_3 + 1{,}5\ O_2$. *După trecerea în revistă a unor publicații considerate mai importante, din care reiese importanța acestui procedeu sub aspectul valorificării imenselor surse de* CO_2 *și, eventual, chiar al îndepărtării acestui poluant al atmosferei (reacții de tipul I), precum și al obținerii lesnicioase a unui îngrășământ cu azot (reacții de tipul II), publicații din care mai rezultă avantajul obținerii fotocatalitice a hidrogenului sub forme legate și nu în stare liberă, sînt menționate lucrările efectuate de autori în acest domeniu.*

The paper deals with processes based on two types of reactions: (I) $CO_2 + 2\ H_2O \xrightarrow{h\nu} CH_3OH + 2\ O_2$ *and (II)* $N_2 + 3H_2O \xrightarrow{h\nu} NH_3 + 1.5\ O_2$. *After a review of the most important literature data revealing the importance of these processes in respect to the turning to good account of the large* CO_2 *resources and even to the removal of this atmospheric polutant- I type reactions- and to the production of a nitrogen fertilizer-II type reactions- literature data also emphasizing the advantages of the photocatalytic obtaining of the hydrogen, in bound and not in free state the investigations carried out in this field are mentioned.*

В статье рассматриваются процессы, основанные на двух типах реакций: (I) $CO_2 + 2\ H_2O \xrightarrow{h\nu} CH_3OH + 2\ O_2$ *и (II)* $N_2 + 3\ HO \xrightarrow{h\nu} 2NH_3 + 1{,}5\ O_2$. *После обзора ряда опубликованных работ, сочтенных важными, из которых вытекает значение этого метода с точки зрения использования огромных количеств* CO_2 *и, возможно, даже удаления из атмосферы этого загрязняющего агента (реакции типа I), а также простого получения азотного удобрения (реакции типа II), работ из которых следует также преимущество фотокаталитического получения водорода в связанных формах, а не в свободном состоянии, упомянуты выполненные авторами работы в этой области.*

Obținerea H_2 prin iradierea unor suspensii apoase de catalizatori prezintă inconvenientul că H_2 obținut trebuie separat dintr-un amestec de gaze conținînd în principiu O_2, iar practic și N_2. Aceste neajunsuri se pot evita, printre altele, și prin procedee ce conduc la obținerea H_2 într-o formă chimic legată. În particular, este vorba despre procedee bazate pe două tipuri de reacții:

$$CO_2 + 2\ H_2O \xrightarrow{h\nu} CH_3OH + 2\ O_2. \qquad (I)$$

și:

$$N_2 + 3\ H_2O \xrightarrow{h\nu} 2\ NH_3 + 1{,}5\ O_2. \qquad (II)$$

În afară de CH_3OH, reacțiile de tipul I mai conduc și la alți compuși organici, iar cele de tipul II, în afară de NH_3, pot furniza și hidrazină.

Așa cum se arată în [1], unul dintre avantajele fotoreducerii bioxidului de carbon apos este acela că, în comparație cu fotodisocierea H_2O, necesită mai puțină energie. Astfel, disocierea apei lichide în H_2 și O_2 gaze: $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 1/2\ O_2(g)$ implică variația de energie liberă $\Delta G^0 = 237$ kJ/mol (56,7 kcal/mol). Întrucît reducerea necesită un transfer de doi electroni ($n = 2$), potențialul redox standard este $E^0 = -\Delta G^0/nF = -1{,}23$ V.

Dacă se ia în considerare necesarul energetic al formării directe de produși din $CO_2 + H_2O$, se obțin următoarele potențiale redox standard medii:

$$CO_2(g) + H_2O(l) = HCHO(aq) + O_2(g);$$

$$E^0 = -1{,}300\ V\ (n = 4)$$

Ing. GAVRIL MUSCA, dr. ing. GRIGORE POP și subing. SILVIA GEORGESCU, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) = CH_3OH(aq) + 1/2\,O_2(g);$$
$$E^0 = -1{,}199\ V\ (n = 6)$$
$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) = CH_4(g) + 2\,O_2(g);$$
$$E^0 = -1{,}060\ V\ (n = 8)$$

Ar rezulta de aici că CH_3OH şi CH_4 se obţin la potenţiale redox mai puţin negative decît H_2 şi $1/2\,O_2$.

Rezultatele experimentale ale lui Auriani-Blajeni şi colaboratorii [1] nu sînt pe deplin concordante cu prevederile teoretice menţionate şi nici cu o afirmaţie anterioară a altor cercetători, potrivit căreia activitatea unui semiconductor este dependentă de suprapunerea dintre banda lui de conducţie şi nivelul redox al electrolitului. În schimb, rezultatele din [1] scot în evidenţă importanţa tratamentului termic premergător al materialului semiconductor şi, în special, al tratamentului termic sub vid.

Randamentele energetice menţionate în [1] sînt modeste, ajungînd în cele mai fericite cazuri la aproximativ 6%, cînd se iradiază sub barbotare de CO_2 suspensiile apoase de $SrTiO_3$ tratat, 6 h, la 600°C, sub vid, sursa de lumină fiind un arc de Hg de înaltă presiune de 70 W, din ale cărui radiaţii un filtru din sticlă de borosilicat reţine pe cele cu 300 nm.

Îmbunătăţiri aduse reducerii fotocatalitice a CO_2 la produşi organici ar putea prezenta importanţă pentru furnizarea unui procedeu de valorificare a CO_2 degajat în atmosferă de termocentrale [1].

În articolul [2] se testează drept catalizatori, în condiţii similare, diverse pulberi semiconductoare, şi anume: *p*-SiC, *n*-SiC, $SrTiO_3$, $RhO_x \cdot TiO_2 \cdot SrTiO_3$, $SrTiO_3 \cdot 0{,}5\%$ mol. La CrO_3 şi $RhO_x \cdot SrTiO_3 \cdot 0{,}5\%$ mol. $LaCrO_3$. Conversia maximă a energiei optice în energie chimică de 0,02% în cazul catalizatorului $RhO_x \cdot TiO_2 \cdot SrTiO_3$, obţinută cu lampă de Hg de 75 W, este de 5 ori mai mare decît cu acelaşi catalizator la lumina solară. Avîndu-se în vedere că $SrTiO_3$ a dat o eficienţă de conversie de 0,003% la lumina solară, se poate aprecia că, folosind acest din urmă catalizator, s-ar fi ajuns cu lampa de Hg de 75 W la aproximativ 0,015% randament de conversie.

Într-o altă publicaţie [3], reducerea fotoasistată a CO_2 apos este efectuată în prezenţa unor suspensii de pulberi de $SrTiO_3$ tratate superficial cu oxizi de Rh, Pt, Ru şi Ir. Utilizînd lampa de Hg de 75 W ca sursă de lumină, eficienţa maximă a fost de 0,032% în cazul $SrTiO_3$, cu 0,57% mol. RuO_x. Autorii au constatat, de asemenea, o creştere de aproximativ 3 ori a cantităţii de metanol produs, cînd H_2O a fost înlocuit cu o soluţie de Li_2CO_3 0,1 mol. În afară de CH_3OH, s-au format, de asemenea, HCOOH, HCHO, CH_3CHO şi C_2H_5OH.

În lucrarea [4], autorii explică eficienţele scăzute de transformare a energiei optice în energie chimică prin reoxidarea la CO_2 a produşilor de reducere.

În lucrarea [5] se face constatarea că debitul de producere a compuşilor organici la fotoreducerea CO_2 creşte în cazul utilizării drept catalizator a TiO_2 dopat cu 1% RuO_2, ajungîndu-se la o eficienţă a conversiei energiei de 0,853%, în decursul unei iradieri de 17,5 h cu o lampă de Hg de 75 W. Tot aici se recunoaşte, însă, că eficienţa scade prin prelungirea duratei de iradiere, ceea ce sugerează că fotoreducerea observată nu este o reacţie fotocatalitică adevărată.

Un studiu privind efectul dopării cu pămînturi rare a $BaTiO_3$ şi $LiNbO_3$ [6], la reducerea fotoasistată a CO_2 cu H_2O, a arătat că randamentele în HCOOH şi HCHO au fost favorizate prin prezenţa unor concentraţii mici de oxizi ai Eu, Nd, Sm şi Ce, în semiconductorii menţionaţi. Cea mai ridicată eficienţă a conversiei de energie (0,03%) s-a găsit cu $LiNbO_3$ dopat cu 0,5% mol. Nd_2O_3.

Prin iradiere cu lumină vizibilă ($\lambda > 421$ nm) a unui sistem compus dintr-o soluţie apoasă, cu pH = 9,5, de $NaHCO_3$, $Ru(bpz)_3^{2+}$ [= *tris*(bipirazin)ruteniu(II)], ca sensibilizator, trietanolamină, ca donor de sacrificiu de electroni, şi cu Ru coloidal, drept catalizator, CO_2 a fost redus la CH_4 [7].

În [8] se revendică un procedeu de fotoreducere a CO_2 la CH_3OH şi HCHO, în absenţă de electrozi, cu suspensii de oxizi de Co, Cr, Cu, La-Ni ca atare şi platinizat, de La, Ni şi Pb. Un procedeu similar, dar folosind drept catalizator Si, este descris în brevetul [9].

Fotoreducerea N_2 la NH_3 a fost încercată pe zeolit Y schimbat cu ioni de Ti^{3+} [10]. Procedeul nu pare atrăgător sub aspect tehnico-economic, din cauza oxidării Ti^{3+} la Ti^{4+}, în cursul reacţiei de formare a NH_3.

Mai interesant sub aspect tehnic şi economic pare a fi procedeul de producere fotoasistată a NH_3 pe catalizatori de TiO_2 dopat cu oxid de Fe şi suportat pe gama-alumină, într-un reactor cu pat fluidizat expus la radiaţii de UV apropiat. Nu s-a constatat nici o dezactivare a catalizatorului în decurs de 5—10 h de funcţionare [11].

În articolul [12], se studiază fotoproducerea NH_3 pe catalizatori de TiO_2, dopat cu oxid de fier; se relevă faptul că produşii conţinînd ioni de Fe^{3+} în matricea de TiO_2 sînt activi în reacţia urmărită, pe cînd cei conţinînd faza de pseudobrookit (Fe_2TiO_3) sînt inactivi.

Studiul procedeului de obţinere a NH_3 printr-o reacţie fotoasistată $N_2 + H_2O$ pe catalizator de TiO_2 dopat cu oxizi de fier şi suportat pe gama-alumină, în pat fluidizat, este reluat în [13—15].

Cercetători japonezi au studiat sinteza fotocatalitică a NH_3 pe catalizatori pe bază de $SrTiO_3$ şi $BaTiO_3$. Ei au demonstrat că formarea de NH_3 este mult favorizată dacă se utilizează catalizatorii menţionaţi dopaţi cu RuO_2 şi NiO şi că fotodescompunerea apei este cuplată şi cu fotodescompunerea NH_3 [16].

Într-un brevet [17] se tratează obţinerea NH_3 şi $H_2N—NH_2$ din reacţia $N_2 + H_2O$ pe un oxid de metal iradiat cu UV. Ca oxid se utilizează TiO_2 dopat cu Fe, Co, Mo sau Ni. Azotul şi apa pot fi în fază de vapori, eventual adsorbiţi pe TiO_2, dar se poate utiliza şi apă lichidă. În loc de N_2 se poate folosi aer şi se afirmă că soluţia de amoniac astfel obţinută poate servi ca îngrăşămînt.

Un alt brevet [19] revendică o metodă pentru reducerea fotocatalitică a N_2 la cel puțin un compus conținînd azot, prin contactarea unui compus ales dintre oxizii de Co, La—Fe, La—Ni, Pt—La—Ni, La—Co, Pb, Cr, W, Mo, Pm, Nd, Si, Fe cu azot sau cu gaz conținînd azot, în prezența unei lumini cu $\lambda > 420$ nm.

Procedeul utilizării zeoliților schimbați ionic cu Ti^{3+} pentru fotodisocierea H_2O și producerea de NH_3, precum și a altor compuși este revendicat de autorii lui și sub formă de brevet [20].

Partea experimentală

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute în experiențele vizînd obținerea fotocatalitică, pe de o parte, a compușilor organici din reacția $CO_2 + + H_2O$, iar pe de altă parte, a NH_3 din reacția $N_2 + H_2O$.

a. *Obținerea de compuși organici din* $CO_2 + H_2O$

Instalația este prezentată în figura 1, în care, pentru unele experiențe, reactorul de sticlă a fost înlocuit cu unul din cuarț. Durata unei experiențe a fost, în general, de 17—18 h. S-a utilizat CO_2 din butelie, sub presiune. Iradierea s-a făcut cu o lampă cu vapori de Hg de înaltă presiune, de 400 W, prevăzută cu înveliș de sticlă cu luminofor, emițînd astfel lumină vizibilă. În primele experiențe s-a urmărit determinarea concentrației de MeOH în soluțiile colectate, prin cromatografia în fază gazoasă, cu detecția prin ionizare în flacără. S-a utilizat un aparat Carlo Erba model E, coloana lamdiglicerol, cu $t = 115°C$. Limita de detecție de 30 p.p.m. la început a fost ulterior coborîtă la 15 p.p.m. Volumele de probe colectate au variat între 60 și 90 ml.

Sensibilitatea determinărilor de MeOH fiind nesatisfăcătoare, s-a încercat o cale simplificată de urmărire a mersului reacției de reducere fotocatalitică a CO_2 cu H_2O. În acest scop, s-a căutat corelarea conținutului de MeOH cu volumul de H_2 ce putea fi generat din probele colectate. S-a ajuns însă, la constatarea că, în timp, cantitatea de H_2 obținută din aceeași probă scade. Pînă în prezent nu s-a găsit o explicație mulțumitoare a acestui fenomen.

Pe de altă parte, s-a luat în considerare și faptul că, după cum reiese din publicațiile [1—9], din reacția $CO_2 + H_2O$ mai rezultă, în afară de metanol, și alți compuși. Determinarea tuturor acestora fiind o operație complexă, s-a recurs la metoda CCOCr, prin care să se indice totalitatea compușilor organici (reducători) din soluția probei colectate. În lipsa unor compuși reducători introduși din exterior, această metodă dă rezultate satisfăcătoare [21]. Cîteva rezultate experimentale obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Catalizatorii folosiți au fost pe bază de oxizi de Ti și de alte elemente tranziționale, cu sau fără dopanți. În afară de compoziția catalizatorului, procesul mai este sensibil și la alți parametri de lucru, cum sînt: cantitatea de apă evaporată în cursul iradierii reactorului (din sticlă sau din cuarț), durata de încălzire, diversele adaosuri la suspensia din reactor (Li_2CO_3, $NaHCO_3$), *p*H-ul suspensiei.

Tabelul 1

REDUCEREA FOTOCATALITICĂ A CO_2 cu H_2O

Nr. crt.	CH_3OH		HCHO		HCOOH		(c)+(e)+(g)	CCOCr mg O_2
	mg	mg O_2 din CCOCr	mg	mg O_2 din CCOCr	mg	mg O_2 din CCOCr		
a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
1	—	—	—	—	0,75	0,8	0,8	1,1
2	—	—	—	—	0,75	0,8	0,8	1,2
3	1,0	1,5	urme	urme	1,15	0,4	1,9	2,0
4	1,0	1,5	urme	urme	1,48	0,5	2,0	2,1
5	—	—	0,28	0,3	2,6	9,0	9,3	9,4
6	—	—	—	—	—	—	—	0,5
7	—	—	—	—	—	—	—	0,7
8	—	—	urme	urme	0,66	0,9	1,9	2,0
9	—	—	urme	urme	0,42	0,2	1,2	1,3

De asemenea, au mai fost efectuate experiențe înlocuind reactorul din figura 1 cu cel din figura 1, *a* (tub cu placă perforată, avînd orificii cu diametrul de circa 2 mm, dispus vertical). În acest din urmă caz, s-a folosit drept catalizator un amestec de oxizi de elemente tranziționale extrudat cu alumină.

Experiențele efectuate în această lucrare pot fi considerate ca semnificative, avîndu-se în vedere faptul că, în condiții mai puțin riguroase, ca răcirea gazelor doar cu apă și nu cu zăpadă carbonică și utilizînd lămpi de iradiere din exterior și nu lămpi cufundate în soluție, s-a reușit să se obțină cantități de substanțe organice comparabile cu cele relatate în articolele citate.

Metoda de analiză adoptată, CCOCr, poate fi completată și confirmată prin analize ale unor compuși individuali, ca CH_4, HCHO, HCOOH, CH_3CHO și chiar H_2.

Cel mai reușit sistem catalitic în experiențele efectuate s-a dovedit a fi RuO_2/TiO_2 într-un electrolit alcalin cu Na^+ și Li^+.

La unii din catalizatorii testați, nu s-a constatat scăderea activității catalizatorului semnalată în literatură (de exemplu) [5].

În literatură se acordă multă atenție acestei metode fotocatalitice pentru obținerea de compuși organici din $CO_2 + H_2O$ la presiune atmosferică și la temperaturi de pînă la 100°C. Se reliefează importanța teoretică a acestui proces, care constituie un fel de „fotosinteză anorganică" [22] și, totodată, se vorbește de posibilitatea valorificării imenselor surse de CO_2 și chiar de purificarea atmosferei poluate cu acest produs al arderilor industriale.

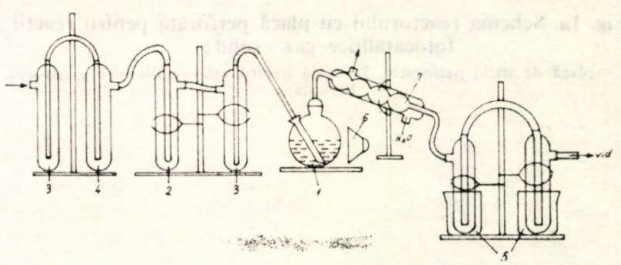


Fig. 1. Schema instalației pentru obținerea fotocatalitică a compușilor organici din $CO_2 + H_2O$:

1 — reactor; *2* — vas cu amestec cromic; *3* — vase spălătoare cu apă; *4* — vas cu apă pentru răcirea soluțiilor colectate; *6* — lampă iradiere; *7* — refrigerent.

Se consideră, însă, că, pentru a conferi procedeului perspective de aplicare la o scară mai mare, trebuie rezolvată problema măririi concentrației compușilor organici în apa de reținere a gazelor. Această concentrare trebuie realizată pe o cale convenabilă din punct de vedere economic.

b. *Obținerea* NH_3 *din* $N_2 + H_2O$

S-a lucrat în instalația schițată în figura 1, dar cu reactorul din figura 1, *a*.

Catalizatorii folosiți au fost din TiO_2 dopat cu 0,09% Fe, introdus sub formă de $Fe_2(SO_4)_3$ sau $FeCl_3 + H_2SO_4$, calcinat la 450 și 700°C, apoi extrudat cu alumină în raportul 7 : 3 (liant suplimentar: HNO_3). NH_3 degajat s-a colectat în H_2SO_4 0,1 N și s-a determinat fotocolorimetric cu reactiv Nessler. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE LA OBȚINEREA NH_3 DIN REACȚIA FOTOCATALITICĂ $N_2 + H_2O$

Nr. crt.	Durata de iradiere, h	Cantitatea de NH_3 obținută, μg/h
1	17	0,91
2	17	0,73
3	19	19,65
4	10	urme
5	25	0,83

Procedeul prezintă interes atît prin faptul că elimină necesitatea separării H_2 de gazele care îl însoțesc într-un proces de fotoliză obișnuită a apei, cît și prin faptul că elimină necesitatea stocării H_2 produs prin fotoliză. La acestea se adaugă și importanța amoniacului ca produs de mare tonaj (îngrășăminte).

Se menționează că pentru obținerea NH_3 fotocatalitic, din N_2, s-a utilizat un catalizator ieftin (TiO_2 dopat cu Fe^{3+}), fără dopanți de metale prețioase.

Fig. 1*a*. Schema reactorului cu placă perforată pentru reacții fotocatalitice gaz–solid:

1 — placă de sticlă perforată; *2* — bulă pentru apă de umezire a gazului barbotat.

Concluzii

1. În cazul obținerii fotocatalitice a hidrogenului sub formă chimic legată, din apă, conform reacției: $CO_2 + 2\,H_2O \xrightarrow{h\nu} CH_3OH + 2\,O_2$, cel mai reușit sistem catalitic s-a dovedit a fi RuO_2/TiO_2 într-un electrolit alcalin cu Na^+ și Li^+.

2. La unii din catalizatorii testați, nu s-a constatat scăderea activității catalizatorului semnalată în literatură.

3. În vederea aplicării procedeului la scară industrială, trebuie rezolvată problema măririi concentrației compușilor organici în apa de reținere a gazelor evacuate.

4. În cazul obținerii fotocatalitice a hidrogenului sub formă chimic legată, din apă, prin reacția: $N_2 + 3\,H_2O \xrightarrow{h\nu} 2\,NH_3 + 1{,}5\,O_2$, s-a utilizat un catalizator ieftin (TiO_2 dopat cu Fe^{3+}). cu rezultate promițătoare.

5. Soluția amoniacală rezultată poate prezenta importanță ca îngrășământ de mare tonaj.

Bibliografie

1. AURIAN-BLAJENI, B., HALMANN, M. și MANASSEN, J., Solar Energy **25**, 1980, p. 165.
2. TINNEMANS, A.H.A., KOSTER, T.P.M., THEWISSEN, D.H.M.W. și MACKOR, A., Solar Energy R. 32., Sec. D, 1982, p. 83.
3. TINNEMANS, A.H.A., KOSTER, T.P.M., THEWISSEN, D.H.M.W. și MACKOR, A., Solid State Chemistry 1982, Proceedings of the 2nd European Conference, Veldhoven, Olanda, 1982. Studies in Anorganic Chemistry, **3**, 1983.
4. TINNEMANS, A.H.A., KOSTER, T.P.M., THEWISSEN, D.H.M.W. și MACKOR, A., Solar Energy R. 32, Sec. D, 1983, p. 86.
5. HALMANN, M., KATZIR, V., BORGARELLO E. și KIWI, J., Solar Energy Materials, 10, 1984, p. 85.
6. ULMAN, M., AURIAN-BLAJENI, B. și HALMANN, M., Israel, J. Chem. **22**, 1982, p. 177.
7. MAIDAN, R. și WILLNER, I., J. Am. Chem. Soc., **108**, 1986, p. 8 100
8. *** Brevet S.U.A. nr. 4451342, 1984.
9. *** Brevet S.U.A. nr. 4427508, 1984.
10. FASIHULLAH KHAN și PO-LOCK YUE, J.C.S. Chim. Comm., 1981, p. 1 049.
11. AUGUGLIARO, V., LAURICELLA, A., RIZZUTI, L., SCHIAVELLO M. și SCLAFANI, A., Advances in Hydrogen Energy (Hydrogen Energy Progress, **2**, 1981, p. 589.
12. SCHIAVELLO, M., RIZZUTI, L., SCLAFANI, A., MAJO, I., AUGUGLIARO V. și YUE, P.L., Proceedings of the World Hydrogen Energy Conference, Pasadena, California, S.U.A. 1982.
13. AUGUGLIARO, V., LAURICELLA, A., RIZZUTI, L., SCHIAVELLO, M. și SCLAFANI, A., Int. J. Hydrogen Energy, **7**, nr. 11, 1982, p. 845.
14. AUGUGLIARO, V., DALBA, F., RIZZUTI, L., SCHIAVELLO, M. și SCLAFANI, A., Int. J. Hydrogen Energy, 7, 1982, nr. 11, p. 851.
15. YUE, P.L., KHAN, F. și RIZZUTI, L., Chem. Eng. Sci. **38**, nr. 11, 1983, p. 1 893.
16. LI, S.-S., DOMEN, K. HAITO, S., TKAHARU, ONISHI și TAMARU, K., Chemistry Letters, 1983, p. 321.
17. *** Brevet S.U.A. nr. 4113590, 1978.
18. *** Brevet S.U.A. nr. 4287036, 1981.
19. *** Brevet S.U.A. nr. 4427510, 1984.
20. *** UK Patent Application (cerere de brevet britanic) (19) GB (11) 2108402 A, 1982.
21. POP, GR., WOHL, A., GEORGESCU, S., DOMNIȘTEANU GH. și TRANDAFIR, I. Rev. Chim., (Bucuresti). **39**, nr. 3, 1988, p. 283.
22. SOMORJAI, G.A. și TURNER/BERKELEY, J.E., Naturwissenschaften 71, 1984, p. 575.

Intrat în redacție: 17.II.1989

RODICA VÎLCU
VIORICA MELTZER
ION CIOCĂZANU
CĂTĂLINA CÎMPEANU

Studiul unor sulfamide prin calorimetrie dinamică diferenţială

C.Z.: 547.269.352.1:536.6

În lucrare s-a studiat, prin calorimetrie dinamică diferenţială, un grup de sulafmide: sulfatiazol, sulfacetamidă sodică, sulfametoxidiazină (sulfametina), ftalil-sulfatiazol şi tolbutamidă, în scopul determinării formei polimorfe, încorporate în produsul farmaceutic. Din amestecul de forme polimorfe pus în evidenţă, pentru fiecare sulfamidă, s-au indicat formele polimorfe cu activitate fiziologică crescută, în corelaţie cu structurile lor moleculare.

A series of sulphonamides as for instance the sulphatiazole, the sulphacetamide, the sulphamethoxydiazine, the phthalyl-sulphatiazole and the tolbutamide have been studied by differential dynamic calorimetry in order to determine the polymorphic form incorporated in the pharmaceutical product. Starting from the mixture of polymorphic forms emphasized for each sulphonamide, the polymorphic forms with high physiologic activity correlated to their molecular structure have been shown.

При помощи дифференциальной динамической калориметрии была изучена группа сульфамидов: сульфатиазол, сульфацил-натрий, сульфамет-оксидиазин (сульфаметин), фталилсульфатиазол и толбутамид, с целью определения полиморфной формы, включенной в фармацевтический продукт. Из смеси выявленных для каждого сульфамида полиморфных форм были указаны полиморфные формы с повышенной физиологической активностью, в корреляции с их молекулярным строением.

Dintre factorii care influenţează gradul de absorbţie al unei substanţe medicamentoase în organism, deci calitatea sa terapeutică, un rol important îl are polimorfismul.

Polimorfismul este proprietatea anumitor substanţe, cu aceeaşi compoziţie chimică, de a prezenta mai multe forme cristaline, deosebite unele de altele prin sistemele lor cristalografice. Fiecare formă cristalografică este stabilă într-un anumit interval de temperatură. La depăşirea limitelor acestui interval, la temperatura de transformare sau de tranziţie, substanţa trece în altă formă cristalină.

Transformările polimorfe se caracterizează prin modificarea structurii reţelei unei anumite substanţe dintr-o modificaţie cristalină, stabilă la o anumită temperatură, într-o altă modificaţie cristalină, stabilă la altă temperatură. În timpul transformării polimorfe, are loc regruparea de poziţie a ionilor, atomilor sau moleculelor care ocupă nodurile reţelei la temperatura de transformare polimorfă. Sub acţiunea fluxului caloric, vibraţia ionilor este activată, favorizîndu-se trecerea în altă stare, corespunzătoare noului conţinut de energie.

Din punctul de vedere al studiului termic, trecerea de la forma structurală stabilă la temperatură joasă, la forma structurală stabilă la temperatură mai înaltă, este un fenomen endoterm; transformarea inversă este exotermă.

Modificaţia polimorfă cea mai stabilă a unui corp se notează în mod convenţional cu I, α sau A urmată de notaţiile II, III, IV, . . ., sau β, γ, δ, . . ., sau B, C, D etc., pentru celelalte modificaţii polimorfe, în ordinea descrescătoare a stabilităţii lor.

În elaborarea formelor galenice, cunoaşterea temperaturii de tranziţie de la o formă cristalină la alta dă posibilitatea să se precizeze stabilitatea şi uşurinţa de absorbţie în organism a substanţelor încorporate într-un medicament, stabilitatea substanţei crescînd cu entalpia [1].

Transformarea treptată a formei metastabile a unei substanţe medicamentoase într-o formă stabilă poate fi însoţită de o variaţie a eficacităţii sale terapeutice, a modului de condiţionare sau păstrare.

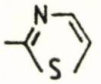
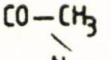
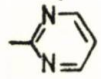
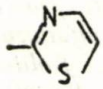
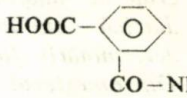
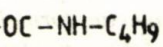
În lucrarea de faţă s-a studiat, prin calorimetrie dinamică diferenţială, un grup de cinci sulfamide, în scopul determinării formei polimorfe, încorporate în produsul farmaceutic.

Sulfamidele fac parte din clasa substanţelor chimioterapice antibacteriene şi au fost introduse în terapeutică de către D o m a g k în 1933 [2]. Ele sînt active faţă de bacterii gram-pozitive şi

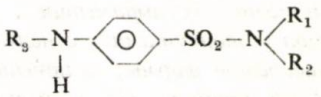
Prof. dr. doc. ing. RODICA VÎLCU, chim. VIORICA MELTZER, dr. chim. ION CIOCĂZANU şi chim. CĂTĂLINA CÎMPEANU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

STRUCTURA CHIMICĂ A SULFAMIDELOR STUDIATE

Nr.	Denumirea	Prescurtarea	R_2	R_3	R_1
I	Sulfatiazol	ST		H	H
II	Sulfacetamidă sodică	SCA		H	H
III	Sulfametoxidiazină-(sulfametină)	SMD		H	H
IV	Ftalil-sulfatiazol	FST			H
V	Tolbutamidă	TA		$-CH_3$	H

gram-negative, față de actinomicete și virusuri mari. Prezintă formula generală :



în care R_1 și R_3 = H sau rest acil, iar R_2 este un heterociclu. Structura celor cinci sulfamide studiate este prezentată în tabelul 1.

1. Partea experimentală

Studiul s-a efectuat cu un calorimetru dinamic diferențial cu posibilități de a sesiza efecte calorice foarte mici (0,1 mcal/s). Variația de entalpie asociată proceselor fizico-chimice caracterizate termogravimetric se formulează printr-o relație adaptată particularităților metodei calorimetriei dinamice diferențiale (CDD), astfel:

$$\Delta H = \frac{K \cdot A \cdot S}{G \cdot V_H} \text{ (cal/g)}$$

unde:

K este constanta aparatului determinată cu indiu metalic;
A — aria picului înregistrat, mm^2;
S — sensibilitatea aparatului, mcal/s;
G — masa probei, mg;
V_V — viteza de derulare a hîrtiei înregistratorului, mm/min.

S-a lucrat în atmosferă controlată de argon, cu probe de 1,2—1,6 mg. Analiza CDD indică comportarea unei substanțe înainte, în timpul și după topire și permite determinarea calitativă și cantitativă a purității din curbele de topire, descrierea aspectelor cantitative care au loc în transformările polimorfe solid—solid sub influența temperaturii.

În ultimul timp s-a utilizat tot mai mult această metodă la caracterizarea substanțelor medicamentoase. Astfel, se semnalează lucrările lui B o r k a [3] privitoare la existența a numai două modificații polimorfe, I și II, ale acizilor palmitic și stearic. În funcție de viteza de încălzire a probei (referinței), temperatura de topire observată se formulează prin relația:

$$T_{\text{reală}} = T_{\text{obs}} - 0{,}085 \frac{dT}{dt} + 0{,}85$$

în care, 0,085 și 0,85 sînt constante caracteristice aparatului. Se observă că pentru o viteză de încălzire de 10°/min, $T_{\text{obs}} = T_{\text{reală}}$. Curbele CDD pentru sulfamidele I—V sînt prezentate în figurile 1—5. Rezultatele obținute pentru calorimetrie dinamică diferențială sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

STUDIUL CDD AL UNOR SULFAMIDE

Nr. crt.	Produsul	Temperatura de topire, °C		$\Delta^f H$ (exp.), kcal. mol^{-1}
		date obținute	date din literatură [4—8]	
1	Sulfatiazol	172,2 202,8	I—II 173—175 III 202	1,603 5,657
2	Sulfacetamidă sodică	148,3	—	6,642
3	Sulfametoxidiazină	203,3	I (α) 212 III (β) 197 II, II, III 212—214	5,266
		221,3		8,079
4	Ftalil-sulfatiazol	242,85 269,3	—	4,389
5	Tolbutamidă	126,3	I 127—128 II 126—128	2,846

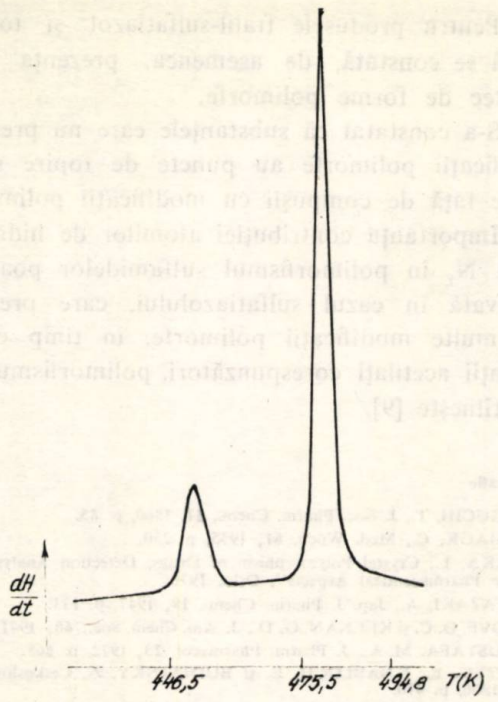


Fig. 1. Curba CDD pentru sulfatiazol.

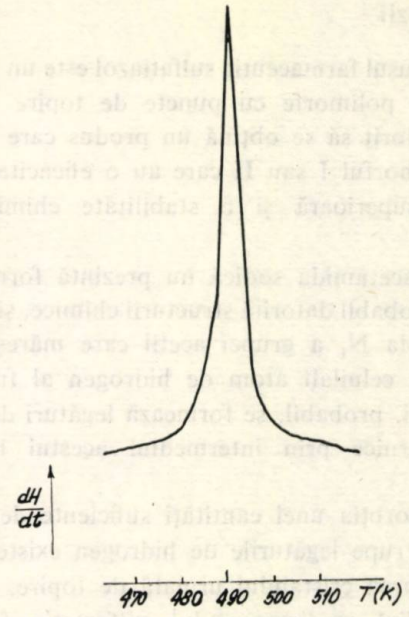


Fig. 3. Curba CDD pentru sulfametoxidiazină.

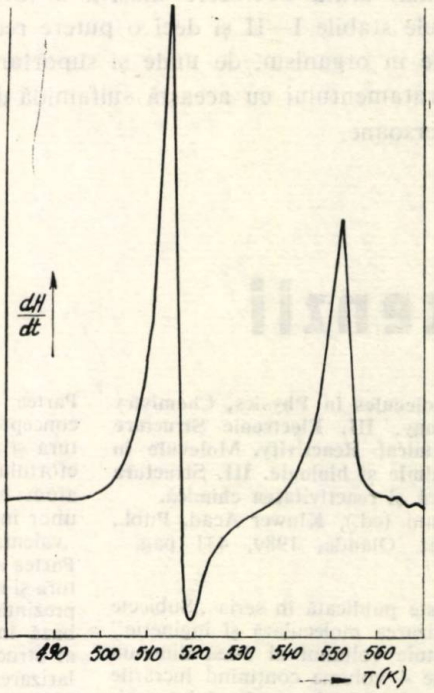


Fig. 4. Curba CDD pentru ftalil-sulfatiazol.

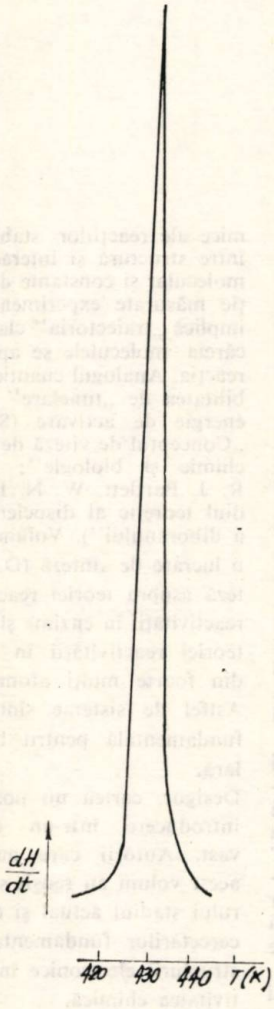


Fig. 2. Curba CDD pentru sulfacetamidă sodică.

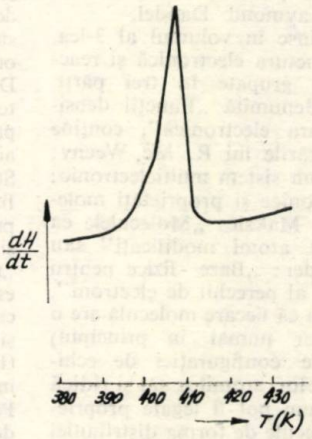


Fig. 5. Curba CDD pentru tolbutamidă.

2. Concluzii

1. Produsul farmaceutic sulfatiazol este un amestec de forme polimorfe cu puncte de topire diferite. Este de dorit să se obţină un produs care să conţină polimorful I sau II care au o eficacitate terapeutică superioară şi o stabilitate chimică mai redusă.

2. Sulfacetamida sodică nu prezintă forme polimorfe, probabil datorită structurii chimice, şi anume, prezenţa la N_1 a grupei acetil care măreşte mult aciditatea celuilalt atom de hidrogen al funcţiunii amidice şi, probabil, se formează legături de hidrogen puternice prin intermediul acestui hidrogen amidic.

La absorbţia unei cantităţi suficiente de energie pentru a rupe legăturile de hidrogen existente, are loc formarea cristalului urmată de topire.

3. Studiul medicamentului sulfametin (sulfametoxidiazină) arată o trecere masivă a formei III în formele stabile I—II şi deci o putere redusă de absorbţie în organism, de unde şi suportarea dificilă a tratamentului cu această sulfamidă de către unele persoane.

4. Pentru produsele ftalil-sulfatiazol şi tolbutamidă se constată, de asemenea, prezenţa unui amestec de forme polimorfe.

5. S-a constatat că substanţele care nu prezintă modificaţii polimorfe au puncte de topire superioare faţă de compuşii cu modificaţii polimorfe.

6. Importanţa contribuţiei atomilor de hidrogen de la N_1 în polimorfismul sulfamidelor poate fi observată în cazul sulfatiazolului, care prezintă mai multe modificaţii polimorfe, în timp ce la derivaţii acetilaţi corespunzători, polimorfismul nu se întîlneşte [9].

Bibliografie

1. HUGUCHI, T., J. Soc. Pharm. Chem., **11**, 1960, p. 85.
2. DOMAGK, C., Med. Woch, **61**, 1935, p. 250.
3. BORKA, L., Crystal Polymorphism of Drugs, Detection Analyses and Some Pharmaceutical Aspects", Oslo, 1976.
4. MIYAZAKI, A., Jap. J. Pharm. Chem., **19**, 1947, p. 133.
5. GROVE, O. C. şi KEENAN, G. D., J. Am. Chem, Soc., **60**, 1941, p. 96
6. MOUSTAFA, M. A., J. Pharm. Pharmacol, **23**, 1972, p. 868.
7. SVATEK, E., KNABLOCH, E. şi BUDESINKY, Z., Ceskoslov-farm. **15**, 1966, p. 470.
8. SIMMONS, D.L., RANZ R.J., GYANCHANDONI şi PICOTTE, P. Canad. J. Pharm. Sci., **7**, nr. 4, 1972, p. 121.
9. YANG, S.S. şi GUILLORY, J.K., J. Pharm. Sci., **61**, 1972, nr. 13, p. 26.

Intrat în redacţie: 19.VI.1989

recenzii

*** * * Molecules in Physics, Chemistry and Biology. III. Electronic Structure and Chemical Reactivity. Molecule în fizică, chimie şi biologie. III. Structura electronică şi reactivitatea chimică.**
J. Maruani (ed.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Olanda, 1989, 431 pag.

Cartea este publicată în seria „Subiecte în organizarea moleculară şi inginerie" şi constituie volumul al 3-lea dintr-un număr de 4 volume conţinînd lucrările simpozionului „Molecule în fizică, chimie şi biologie", Paris, 1986, dedicat profesorului Raymond Dandel.
Lucrările cuprinse în volumul al 3-lea, sub titlul „Structura electronică şi reactivitatea" sînt grupate în trei părţi. Prima parte, denumită „Funcţii densitate şi structura electronică", conţine 7 lucrări. Lucrările lui R. Mc, Weeny: „Molecula ca un sistem multielectronic: densităţi electronice şi proprietăţi moleculare", Z. B. Maksic: „Moleculele ca ansambluri de atomi modificaţi" sau R. F. W. Bader: „Baze fizice pentru modelul Lewis al perechii de electroni", folosesc ipoteza că fiecare moleculă are o structură (chiar numai în principiu) corespunzătoare configuraţiei de echilibru al nucleelor atomilor săi şi ridică întrebarea: „cum pot fi legate proprietăţile unei molecule de forma distribuţiei electronice ?".
Partea 1 se încheie cu lucrarea „Un concept de valenţă pentru structura şi reacţiile moleculare", consacrată efortului de a caracteriza valenţa unui atom într-o moleculă prin intermediul unor indici numerici simpli (de exemplu „valenţa liberă").
Partea a 2-a (5 lucrări) denumită „Structura şi reactivitatea compuşilor organici" prezintă implementarea conceptelor de bază în metodologii de calcul teoretic al structurii şi reactivităţii, cu particularizare la molecule organice. Teoria MO este utilizată la calculul indicilor de reactivitate („Asupra rolului conceptului de interacţiune orbitală în interpretarea structurii şi reactivităţii radicalilor liberi organici" de A. Bottoni, J. Fossey şi D. Lefort), la modelarea descompunerii termice a azoalcanilor şi la interpretarea parametrilor termodinamici şi cinetici ai reacţiilor ionice şi radicalice.
Studiile experimentale privind radicalii fixaţi în matrice de gaz inert sînt interpretate pe baza densităţilor de sarcină şi de spin. Fixarea radicalilor prin relaţia „moleculă oaspete — moleculă gazdă" este discutată pentru calixarene, cu aplicaţii potenţiale de la acţiunea enzimelor şi medicamentelor, la stocarea informaţiei (D. Gamet şi colab.: „Dezvoltări recente în calixarene şi proprietăţile lor").
Partea a 3-a conţinînd patru lucrări şi denumită „Abordări teoretice ale reacţiilor chimice" introduce aspectele dinamice ale reacţiilor stabilind o corelaţie între structură şi interacţiuni la nivelul molecular şi constante de viteză de reacţie măsurate experimental. Ideea cheie implică „traiectoria" clasică, de-a lungul căreia moleculele se apropie şi are loc reacţia. Analogul cuantic introduce posibilitatea de „tunelare" prin bariera de energie de activare (S. G. Christov: „Conceptul de viteză de reacţie în fizică, chimie şi biologie"; J. F. Stanton, R. J. Bartlett, W. N. Lipscomb: „Studiul teoretic al disocierii unimoleculare a diboranului"). Volumul se încheie cu o lucrare de sinteză (O. Tapia: „O sinteză asupra teoriei reacţiilor chimice şi reactivităţii în enzime şi soluţii") asupra teoriei reactivităţii în sisteme formate din foarte mulţi atomi sau molecule. Astfel de sisteme sînt de importanţă fundamentală pentru b ›logia moleculară.
Desigur, cartea nu poate face decît o introducere într-un domeniu foarte vast. Autorii care au contribuit la acest volum au reuşit să prezinte cititorului stadiul actual şi de perspectivă al cercetărilor fundamentale şi aplicaţiilor structurii electronice în relaţie cu reactivitatea chimică.

D. GEANĂ

ADRIAN PĂTRUŢ
GHEORGHE MARCU
ALEXANDRU BOTAR

Heteropolianioni transportori de dioxigen

I. Sinteza heteropolianionilor

C.Z.: 546.21:66.012.2

S-au preparat, prin sinteze succesive, heteropolianioni cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, cu formula $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, *respectiv* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}, Mn^{II}$; $M, M' = W^{VI}$, Mo^{VI}). *Eliminarea apei de constituţie din edificiul structural s-a realizat prin transfer de fază în prezenţa unor săruri de tetraalchilamoniu de dimensiuni mari. Heteropolianionii anhidri cu adenzi identici* ($M = M'$) *sau amestecaţi* ($M \neq M'$) *prezintă o poziţie de coordinare liberă, ceea ce permite, în principiu, adsorbţia de molecule mici, în particular dioxigen. Scrierea formulelor şi denumirea heteropolianionilor este în conformitate cu formula generală şi nomenclatura sistematică propusă.*

Heteropolyanions with modified Keggin structure and modified Dawson structure, of the formula $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$ *and* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ *respectively* ($X = P^{V}$, $SiIV$; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M, M' = W^{VI}$, Mo^{VI}) *have been prepared by successive syntheses. The removal of the constitutional water from the structural edifice was achieved by phase-transfer in the presence of large size tetraalkylammonium salts. Anhydrous heteroplyanions with identical addenda* ($M = M'$) *or mixed addenda* ($M \neq M'$) *have a free coordination position that generally permits the adsorption of small molecules, particularly dioxygen. The formulae are written and the heteropolyanions are named according to the proposed general formula and to the systematic nomenclature.*

Путём последовательных синтезов получены гетерополианионы с модифицированной структурой Кеггина или модифицированной структурой Даусона формул $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$ *и соответственно* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M, M' = W^{VI}$, Mo^{VI}). *Выделение конституционной воды из структурного построения было осуществлено методом фазового переноса в присутствии солей тетраалкиламмония больших размеров. Безводные гетерополианионы с одинаковыми* ($M = M'$) *или смешанными* ($M \neq M'$) *аддендами имеют одно свободное координационное положение, что создаёт принципиальную возможность абсорбции малых молекул, в особенности дикислорода. Способ написания формул и наименования гетерополианионов соответствует общей формуле и предложенной систематической номенклатуре.*

I. Heteropolianioni. Formulare şi nomenclatură

Heteropolianionii (HPA) se disting, în cadrul compuşilor de coordinare, prin simetria înaltă şi stabilitatea ridicată a edificiului structural. Formaţi din oxometalaţi — sub formă de grupuri MO_6, în care un metal tranziţional (adend) este coordinat de atomi de oxigen (liganzi oxo)-, condensaţi în jurul unui heteroatom X, HPA pot fi consideraţi heteropolioxometalaţi.

HPA sînt cunoscuţi, de obicei, sub formula simplă care i-a consacrat:

$$[X_xM_mO_y]^{v-}, \text{ unde } x \leq m \qquad (1)$$

corespunzătoare unei structuri carcasă formată dintr-unul sau mai multe grupuri primare XO_n ($n = 4; 6; 8; 12$), înconjurate de grupuri octaedrice MO_6 unite prin muchii şi vîrfuri.

Dar, cercetări susţinute, îndeosebi în ultimele două decenii, au condus la sinteza unor edificii polianionice din ce în ce mai complicate, care se îndepărtează tot mai mult de formula (1). HPA cu adenzi amestecaţi, HPA „liganzi" şi „complecşi", HPA criptanzi şi criptaţi, HPA cu grupuri organice sau organometalice constituie exemple concludente în acest sens.

În pofida numeroaselor articole care le sînt dedicate, HPA au făcut obiectul unui număr relativ restrîns de lucrări sistematice, sub formă de monografii generale [1—3] sau studii extinse [4—8],

Dr. chim. ADRIAN PĂTRUŢ şi dr. chim. ALEXANDRU BOTAR, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

dintre care puține de dată relativ recentă. Aceasta explică, în bună măsură, diversitatea de clasificări, formule sau denumiri folosite de diverși autori.

În accepțiunea autorilor, o formulă generală care include speciile de HPA cunoscute în prezent, este de tipul:

$$[H_hE_eX_x \ldots Z_z \ldots M_m \ldots O_yL_1 \ldots]^{q-} \qquad (2)$$

unde: H = hidrogen nesubstituibil, E = cation sechestrat, X = heteroatom primar, Z = heteroatom secundar, M = adend, O = oxigen (oxo), L = ligand diferit de oxo, iar ... indică posibilitatea existenței mai multor specii chimice cu funcția respectivă.

Potrivit formulei generale (2), heteroatomii se notează înaintea adenzilor. În cazul HPA cu heteroatomi în poziții neechivalente (primari și secundari), heteroatomul primar (sau heteroatomii primari notați în ordinea alfabetică a simbolului) precede întotdeauna heteroatomul secundar (sau heteroatomii secundari notați în ordinea alfabetică a simbolului).

La HPA cu adenzi amestecați, adenzii se notează în ordinea alfabetică a simbolului. În cazul prezenței unor liganzi diferiți de oxo, care coordinează heteroatomul primar sau heteroatomul secundar, sau sînt introduși prin reacții de substituție, aceștia se notează după oxigen, în ordinea alfabetică a denumirii. Hidrogenii nesubstituibili se notează la începutul formulei, în timp ce cei așa-zișI de constituție nu se notează ca atare, fiind incluși în ligandul din care fac parte (de exemplu OH, H_2O). În fine, cationul sechestrat în HPA criptați se notează înaintea heteroatomilor. Anionul poate fi precedat de un simbol care indică izomerul. Includerea anionului în paranteză dreaptă este opțională. Paranteza dreaptă devine obligatorie doar atunci cînd HPA se notează, împreună cu cationul (cationii) exterior(i), în formula unui acid (heteropoliacid) sau sări (heteropolicombinație).

Se admite o formulă alternativă, cu succesiune modificată a constituenților, în cazul HPA „complecși" formați prin coordinarea unui cation Z, ca heteroatom secundar, de către un HPA „ligand", acesta din urmă aflat în proporție mai mare decît 1. În formula alternativă, de tipul $[Z_z(HPA_{ligand})_n]^{r-}$, unde $n > 1$, heteroatomul secundar precede HPA „ligand" notat ca atare.

Nomenclatura curentă a HPA, recomandată de IUPAC în 1970 [8] este mult prea simplă pentru a se aplica unor structuri mai complicate, în timp ce nomenclatura polianionilor propusă de Jeannin și Fournier [3] și recomandată de IUPAC în 1987 [9], care permite diferențierea izomerilor și oferă informații structurale, este mult prea complicată pentru denumiri uzuale. De aceea, în literatură, HPA cu edificii complexe sînt prezentați adesea doar sub o formulă oarecare, fără a mai fi denumiți. Pentru a denumi anionii ce fac obiectul prezentei lucrări, se va folosi o nomenclatură sistematică, care se poate aplica satisfăcător tuturor HPA cunoscuți, în cazul în care nu se urmăresc date structurale particulare.

A. **Indicarea constituenților**

1. *Pentru constituenții generali, se recomandă următoarea ordine și reguli:*

a. Se indică grupurile care conțin adend, prin denumirea elementului caracteristic (uneori cu elidare de litere finale) cu terminația -o (ex. wolframo, molibdo, vanado). În cazul cu mai multe specii chimice ca adend, grupurile diferite se indică în ordine alfabetică. În cazul cu mai multe specii ionice ale aceluiași element ca adend, grupurile corespunzătoare se indică în ordinea descrescătoare a numărului de oxidare.

b. Se indică grupul primar (sau grupurile primare) care conțin heteroatom primar, sub denumire de anion cu terminația -at (ex. fosfat, silicat). În cazul cu mai multe specii chimice cu rol de heteroatom primar, grupurile diferite se indică în ordine alfabetică.

2. *Dacă există unul sau mai mulți constituenți particulari, se recomandă următoarea ordine și reguli:*

a. Grupul (sau grupurile) care conțin heteroatom secundar se indică prin denumirea elementului caracteristic (uneori cu elidare de litere finale) cu terminația — o (ex. mangano, cobalto, cupro), imediat înaintea grupurilor care conțin adend. În cazul cu mai multe specii chimice cu rol de heteroatom secundar, grupurile diferite se indică în ordine alfabetică.

b. Cationul sechestrat (încriptat) se indică în două paranteze: rotundă în interior și dreaptă în exterior, înaintea grupului care conține heteroatom primar.

c. Hidrogenul nesubstituibil se indică în paranteză rotundă, înaintea celorlalți constituenți.

3. *Pentru liganzi se recomandă următoarele reguli:*

a. Liganzii oxo (atomi de oxigen) ca atare nu se indică.

b. Liganzii diferiți de oxo se indică în paranteză dreaptă, imediat după grupul din care fac parte.

Pentru liganzi neterminali, care coordinează concomitent atomi cu funcții diferite, se consideră următoarea prioritate de coordinare: heteroatom primar, heteroatom secundar, adend.

B. **Notații, prefixe, semne grafice**

1. Constituenții generali și particulari se despart prin liniuță de separare.

2. Proporțiile stoichiometrice ale constituenților diferiți de oxo se indică printr-un numeral arab, care precede denumirea acestora. Se recomandă evitarea prefixelor numerice grecești, inadecvate pentru proporții mari. Liniuța de separare după numeral este opțională.

În cazul în care numeralul arab, care indică proporția stoichiometrică, poate genera confuzii referitoare la denumirea unui constituent, se folosește o paranteză rotundă suplimentară, în care se indică, exclusiv, denumirea constituentului.

3. La sfîrșitul denumirii, se indică opțional sarcina HPA în sistemul Ewens-Basset (printr-un numeral

arab, urmat de semnul sarcinii, plasat în paranteză rotundă).

4. Dacă se consideră necesar, se indică numărul de oxidare al heteroatomilor primari sau/şi heteroatomilor secundari sau/şi adenzilor sau/şi cationului sechestrat în sistemul Stock (printr-un numeral roman, plasat în paranteză rotundă, imediat după denumirea constituentului corespunzător).

5. Dacă se consideră necesar, la începutul denumirii se indică izomerul, printr-un simbol caracteristic, simplu sau compus, urmat de liniuţă de separare (de exemplu α-, β_1-, α-A-).

C. Cazuri particulare

1. Pentru HPA cu heteroatomi în poziţii neechivalente, formaţi prin coordinarea unui cation ca heteroatom secundar de către un HPA cu rol de ligand, acesta din urmă, aflat în proporţie mai mare decît 1, se admite o denumire alternativă după următoarea ordine şi reguli:

a. Se indică grupul care conţine heteroatomul secundar, precedat de un numeral arab ce indică proporţia şi urmat de liniuţă de separare.

b. Se indică HPA cu rol de ligand cu denumirea completă (cu excepţia sarcinii), potrivit regulilor de la punctul 1 şi 2, în paranteză rotundă, dreaptă sau acoladă, precedat în afara acesteia de un numeral multiplicativ care indică proporţia (bis, tris, tetrakis etc.).

c. Se indică opţional sarcina întregului HPA în sistemul Ewens-Bassett.

II. Rezultate şi discuţii

Cercetările efectuate au urmărit sinteza şi verificarea capacităţii unor HPA cu structuri caracteristice de a transporta dioxigen, respectiv stabilirea mecanismului procesului de fixare-eliberare.

În acest scop, autorii s-au orientat spre HPA „complecşi" cu structură Keggin modificată, cu formula cadru:

$$XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{u-} \qquad (3)$$

respectiv cu structură Dawson modificată, cu formula cadru:

$$X_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{v-} \qquad (4)$$

care prezintă o poziţie de coordinare vacantă, ce permite, în principiu, fixarea moleculelor mici.

Alegerea Co^{2+} sau Mn^{2+} ca heteroatom secundar, *Z*, s-a dovedit obligatorie. Toate încercările de verificare a capacităţii de transport a dioxigenului de către HPA avînd una dintre structurile şi formulele menţionate, dar alt cation ca heteroatom secundar (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Ru^{4+} etc.), s-au dovedit infructuoase. Pentru heteroatomul primar şi pentru adenzi s-a făcut opţiunea obişnuită, care conduce la anioni stabili în condiţii determinate, adică $X = P^{V}$, Si^{IV} şi $M, M' = W^{VI}$, Mo^{VI}.

1. Sinteza heteropolianionilor

Ţinînd cont de formulele cadru (2) şi (3), respectiv de opţiunea pentru *X*, *Z*, *M* şi *M'*, s-au sintetizat zece HPA cu capacitatea de a fixa dioxigen:

— HPA cu structură Keggin modificată:

$$PCoW_{11}O_{39}^{5-} \qquad PCoMo_2W_9O_{93}^{5-} \qquad (5)$$
$$PMnW_{11}O_{39}^{5-} \qquad PMnMo_2W_9O_{39}^{5-}$$
$$^{x}SiCoW_{11}O_{39}^{6-}$$
$$^{x}SiMnW_{11}O_{39}^{6-}$$

— HPA cu structură Dawson modificată:

$$P_2CoW_{17}O_{61}^{8-} \qquad P_2CoMoW_{16}O_{61}^{8-} \qquad (6)$$
$$P_2MnW_{17}O_{61}^{8-} \qquad P_2MnMoW_{16}O_{61}^{8-}$$

În prima coloană a formulelor (5) şi (6) sînt notaţi HPA cu adenzi identici ($M = M'$), iar în cea de-a doua coloană, HPA cu adenzi amestecaţi ($M \neq M'$). Din cei zece HPA sintetizaţi, doar doi, cei precedaţi de asterisc, sînt menţionaţi în literatură [10].

Ţinînd cont de formulele cadru (3) şi (4) şi de opţiunea pentru *X*, *Z*, *M* şi *M'*, sînt posibili, în principiu, 16 HPA cu adenzi identici şi un număr ridicat de HPA cu adenzi amestecaţi. Sinteza a numai şase HPA cu adenzi identici se datorează faptului că anionii corespunzători cu $M = M' = Mo^{VI}$ sînt mai puţin stabili, îndeosebi la hidroliză, iar HPA Dawson cu $X = Si^{IV}$ nu sînt cunoscuţi. În cazul HPA cu adenzi amestecaţi, s-au ales specii cu stabilitate mai ridicată.

Denumirea HPA sintetizaţi se va face potrivit nomenclaturii sistematice propuse, ca de exemplu:

$SiMnW_{11}O_{39}^{6-}$	1-mangano(II)-11-wolframo-1-silicat (6-)
$PCoMo_2W_9O_{39}^{5-}$	1-cobalto(II)-2-molibdo-9-wolframo--1-fosfat (5-)
$P_2MnMoW_{16}O_{61}^{8-}$	1-mangano(II)-1-molibdo-16-wolframo--2-fosfat (8-)

Sinteza HPA din formulele (5) şi (6) urmează o cale care presupune patru etape, cu separarea HPA intermediari:

a) prepararea HPA cu structură Keggin (Dawson) completă;

b) prepararea HPA cu structură Keggin (Dawson) monolacunară;

c) prepararea HPA cu apă de constituţie cu structură Keggin (Dawson) modificată;

d) prepararea HPA anhidri cu structură Keggin (Dawson) modificată.

Etapele şi procesele care se desfăşoară pot fi rezumate în următoarele ecuaţii, care conduc la structuri finale de tip Keggin (7), respectiv Dawson (8):

$$12WO_4^{2-} + SiO_3^{2-} \xrightarrow[-11\ H_2O]{+22\ H^+} \underset{\text{12-wolframo-1-silicat}}{SiW_{12}O_{40}^{4-}} \qquad (7a)$$

$$SiW_{12}O_{40}^{4-} \underset{+2\ H_2O-5\ OH^-}{\overset{+5\ OH^- -2\ H_2O}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{11-wolframo-1-silicat}}{SiW_{11}O_{39}^{8-}} + HWO_4^- \qquad (7b)$$

$$SiW_{11}O_{39}^{8-} + Co(H_2O)_6^{2+} \xrightarrow{-5\,H_2O} SiCoW_{11}O_{39}(H_2O)^{6-} \quad (7c)$$

1-cobalto(II) [1-aqua]--11-wolframo-1-silicat

$$SiCoW_{11}O_{39}(H_2O)^{6-} \xrightarrow{-H_2O} SiCoW_{11}O_{39}^{6-} \quad (7d)$$

1-cobalto(II)-11-wolframo--1-silicat

(s-a ales pentru exemplificare cazul $X = Si^{IV}$; $Z = Co^{II}$; $M = M' = W^{VI}$)

$$18\,WO_4^{2-} + 2\,HPO_4^{2-} \xrightarrow[-3\,H_2O]{-16\,H^+} P_2W_{18}O_{62}^{6-} \quad (8a)$$

18-wolframo-2-fosfat

$$P_2W_{18}O_{62}^{6-} \underset{+2\,H_2O-5\,OH^-}{\overset{+5\,OH^- - 2\,H_2O}{\rightleftharpoons}} P_2W_{17}O_{61}^{10-} + HWO_4^- \quad (8b)$$

17-wolframo-2-fosfat

$$P_2W_{17}O_{61}^{10-} + Mn(H_2O)_6^{2+} \xrightarrow{-5H_2O} P_2MnW_{17}O_{61}(H_2O)^{8-}$$

1-mangano(II) [1-aqua]-17-wolframo--2-fosfat

(8c)

$$P_2MnW_{17}O_{61}(H_2O)^{8-} \xrightarrow{-H_2O} P_2MnW_{17}O_{61}^{8-} \quad (8d)$$

1-mangano(II)-17-wolframo--2-fosfat

(s-a ales pentru exemplificare cazul $X = P^V$; $Z = Mn^{II}$; $M = M' = W^{VI}$).

În sinteze, s-au obţinut sărurile sau acizii HPA corespunzători, cu cation exterior H^+ sau K^+ la cei preparaţi în etapa a), K^+ la cei preparaţi în etapele b) şi c), respectiv R_4N^+ la cei preparaţi în etapa d).

În continuare, se prezintă succint cele patru etape ale sintezei HPA transportori de dioxigen, din formulele (5) şi (6).

a. Prepararea HPA cu structură Keggin (Dawson) completă

HPA saturaţi cu structură Keggin, respectiv Dawson, completă, aparţin, după raportul heteroatomi: adenzi, seriilor 1:12, respectiv, 2:18, având formula cadru $XM_{m+1}M'_{12-(m+1)}O_{40}^{3-(4-)}$, respectiv, $P_2M_{n+1}M'_{18-(n+1)}O_{62}^{6-}$ ($X = P^V$, Si^{IV}; M, $M' = W^{VI}$, Mo^{VI}).

Prepararea HPA cu adenzi identici ($M = M' = W^{VI}$) s-a făcut după reţetele din literatură [1, 2, 4, 11—14] şi poate fi rezumată în ecuaţii de tipul (7 a), respectiv (8 a).

Metoda de lucru are la bază procesul de condensare la cald a oxoanionului adendului M (WO_4^{2-}), în prezenţa oxoanionului heteroatomului X (HPO_4^{2-} sau SiO_3^{2-}), aflat în raport stoichiometric (1:12 sau 2:18), cu acidularea mediului (cu HCl) la valori pH corespunzătoare domeniului de formare şi stabilitate a HPA (orientativ, acest interval se situează, la anionii Keggin, între pH = 0—1,5 pentru $X = P^V$ şi pH = 0,7—4,0 pentru $X = Si^{IV}$, respectiv, între pH = 2,5—4,0 pentru anionii Dawson). Heteropoliacidul obţinut poate fi trecut în sare de potasiu prin reprecipitare cu KCl în exces.

Prepararea HPA cu adenzi amestecaţi ($M \neq M'$) poate urma, în principiu, două căi: asamblarea edificiului polianionic în etape, prin introducerea succesivă a adenzilor, respectiv sinteza HPA izostructural cu adenzi identici, urmată de introducerea celui de-al doilea adend prin substituţia unui număr echivalent de atomi ai primului adend.

În cazul HPA Keggin s-a urmat prima cale, cu un intermediar Keggin trilacunar, $HPW_9O_{34}^{8-}$, obţinîndu-se direct structura Keggin monolacunară, $PMo_2W_9P_{39}^{7-}$, fără a mai trece prin anionul Keggin complet, $PMo_2W_{10}O_{40}^{3-}$ [15, 16].

Prepararea HPA Dawson complet, $P_2MoW_{17}O_{62}^{6-}$, a urmat cea de-a doua cale, cu un intermediar izostructural cu adenzi identici, $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ [16].

b. Prepararea HPA cu structură Keggin (Dawson) monolacunară

HPA nesaturaţi cu structură Keggin, respectiv Dawson monolacunară, aparţinînd seriilor 1:11, respectiv 2:17, au formula cadru $XM_mM'_{11-m}O_{39}^{7-(8-)}$, respectiv, $P_2M_nM'_{17-n}O_{61}^{10-}$ ($X = P^V$, Si^{IV}; M, $M' = W^{VI}$, Mo^{VI}). Ei provin, formal, prin îndepărtarea unui grup WO^{4+} din HPA cu structură completă corespunzători, ceea ce determină un defect de structură care le conferă un caracter nesaturat pronunţat.

Prepararea HPA monolacunari s-a făcut după reţetele din literatură [1, 2, 4, 12—14, 18, 19] şi poate fi rezumată în ecuaţii de tipul (7 b), respectiv, (8 b).

Metoda de lucru are la bază un proces controlat de degradare alcalină parţială la cald a HPA corespunzători cu structură Keggin sau Dawson completă, în prezenţa unei baze slabe (de exemplu, o sare cu hidroliză bazică: K_2CO_3, $KHCO_3$ etc.), pentru a nu se depăşi valoarea pH peste care degradarea continuă (orientativ, acest interval se situează la anionii Keggin monolacunari, între pH = 2,2—7,0 pentru $X = P^V$ şi pH = 4,8—7,0 pentru $X = Si^{IV}$, respectiv, între pH = 6,0—7,0 pentru anionii Dawson monolacunari).

c. Prepararea HPA cu apă de constituţie cu structură Keggin (Dawson) modificată

HPA nesaturaţi monolacunari pot funcţiona ca ligand multidentat faţă de cationi $Z^{(z+)}$, cu formare de complecşi 1:1 sau 1:2, care reprezintă HPA saturaţi fără defect de structură. În HPA complecşi 1:1, cationul $Z^{(z+)}$ este coordinat ca heteroatom secundar în poziţia corespunzătoare adendului absent, în timp ce o moleculă de apă completează lipsa oxigenului terminal. Se obţin, astfel, HPA cu apă de constituţie cu structură Keggin, respectiv, Dawson modificată, aparţinînd, după raportul heteroatomi primari: heteroatomi secundari: adenzi, seriilor 1:1:11, respectiv, 2:1:17. Ei prezintă o formulă cadru $XZM_mM'_{11-m}O_{39}(H_2O)^{5-(6-)}$ respectiv, $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}(H_2O)^{8-}$ ($X = P^V$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; M, $M' = W^{VI}$, Mo^{VI}).

Prepararea HPA s-a făcut după reţetele din literatură [20—25] şi poate fi rezumată în ecuaţii de tipul (7 c), respectiv, (8 c).

Metoda de lucru constă în amestecarea directă, la cald, a soluţiilor apoase ale HPA monolacunar corespunzător şi a unei sări solubile a cationului $Z^{(z+)}$, la valori pH corespunzătoare domeniului optim de formare (orientativ, acest interval se situează între pH = 3,0—5,0 pentru $Z = Co^{II}$, Mn^{II}).

d. Prepararea HPA anhidri cu structură Keggin (Dawson) modificată

Efectul de hidrofobizare a sărurilor cuaternare de amoniu, de exemplu asupra compușilor de coordinare, este binecunoscut. Pătruns sub formă de cation exterior în compuși de coordinare, ionul R_4N^+ determină o deshidratare, cu atît mai pronunțată, cu cît dimensiunile sale sînt mai mari, demonstrînd importanța factorului steric în procesul de hidrofobizare.

Astfel, în cazul sărurilor de tetraalchilamoniu ale unor HPA, cu formula $(R_4N)_n$ [HPA], gradul de deshidratare este corelat cu lungimea catenei alifatice R. Pe măsura creșterii lungimii catenei alifatice, heteropolicombinația respectivă conține tot mai puțină apă de rețea. În cazul heteropolicombinațiilor care conțin una sau mai multe molecule de apă de constituție în edificiul polianionic, procesul de deshidratare continuă pînă la eliminarea totală a apei de constituție. Experiențele efectuate demonstrează că, în cazul sărurilor de tetraalchilamoniu cu radicali identici, deshidratarea totală, cu eliminarea apei de rețea și de constituție, se produce atunci cînd catena alifatică R conține cel puțin 7 atomi de carbon ($R \geqslant C_7H_{15}$), iar în cazul celor cu radicali diferiți, la o lungime corespunzătoare a catenei medii.

S-a folosit această proprietate la prepararea HPA anhidri cu structură Keggin, respectiv, Dawson modificată, cu formula cadru $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, respectiv, $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^V$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M, M' = W^{VI}$ Mo^{VI}). Procesul care se desfășoară poate fi redus la ecuații de tipul (7 d) și (8 d).

Metoda de lucru are la bază transferul din fază apoasă într-un solvent nepolar prin intermediul unor agenți de transfer de fază [26, 27]. În cazul HPA cu apă de constituție, se tratează soluția apoasă a unei sări comune (de potasiu, amoniu etc.) cu o sare de tetraalchilamoniu în exces, în prezența unui solvent nepolar, cu formarea și transferul simultan în fază nepolară a sării de tetraalchilamoniu a HPA anhidru corespunzător [10, 28, 29]. Practic, s-a lucrat cu săruri de tetraalchilamoniu de dimensiuni corespunzătoare (bromura de tetra-*n*-heptilamoniu $[(C_7H_{15})_4N]Br$ și bromura de tetra-*n*-octilamoniu $[(C_8H_{17})_4N]$ Br etc.) ca agent de transfer de fază, respectiv, cu solvenți organici comuni (toluen, benzen, tetraclorură de carbon etc.) ca fază nepolară.

Urmînd calea prezentată de sinteze succesive, s-au obținut, în final, sărurile de tetraalchilamoniu ale celor zece HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, din formulele (5) și (6).

2. Analiza chimică

Sărurile de tetraalchilamoniu ale HPA sintetizați au fost analizate prin metode chimice și fizico-chimice. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Analizele elementare s-au efectuat după metodele descrise de Vogel [30].

Carbonul și azotul s-au determinat direct pe probe de sare cristalină.

Carbonul s-a determinat prin arderea probei și prin adsorbția CO_2 format, în soluție de NaOH în exces, și titrarea excesului cu o soluție de HCl.

Azotul s-a determinat prin metoda Kjeldahl.

Fosforul, molibdenul și wolframul s-au determinat după descompunerea alcalină cu NaOH 6n la fierbere și separarea $Co(OH)_2$ sau $Mn(OH)_2$ format.

Fosforul s-a determinat gravimetric, prin precipitare sub formă de NH_4MgPO_4 și calcinare la $Mg_2P_2O_7$.

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ A SĂRURILOR DE TETRAALCHILAMONIU ALE HPA ANHIDRI CU STRUCTURĂ KEGGIN, RESPECTIV, DAWSON MODIFICATĂ

Heteropolicombinație	Masă moleculară	C, %	N, %	X (P sau Si), %	Z (Co sau Mn), %	W, %	Mo, %
$[C_7H_{15})_4N]_5[PCoW_{11}O_{39}]$	4 790,19	36,22 (35,10)	1,63 (1,46)	0,71 (0,65)	1,28 (1,23)	43,35 (42,22)	–
$[(C_7H_{15})_4N]_5[PMnW_{11}O_{39}]$	4 786,20	36,35 (35,13)	1,55 (1,46)	0,68 (0,65)	1,21 (1,15)	44,03 (42,25)	–
$[(C_7H_{15})_4N]_6[SiCoW_{11}O_{39}]$	5 198,10	39,97 (38,82)	1,59 (1,62)	0,50 (0,54)	1,17 (1,13)	41,25 (38,91)	–
$[(C_7H_{15})_4N]_6[SiMnW_{11}O_{39}]$	5 194,10	40,12 (38,85)	1,73 (1,62)	0,56 (0,54)	1,13 (1,06)	40,60 (38,94)	–
$[(C_7H_{15})_4N]_5[PCoMo_2W_9O_{39}]$	4 614,37	38,02 (36,44)	1,59 (1,52)	0,73 (0,67)	1,33 (1,28)	34,83 (35,86)	4,40 (4,16)
$[(C_7H_{15})_4N]_5[PMnMo_2W_9O_{39}]$	4 610,38	37,70 (36,47)	1,68 (1,52)	0,72 (0,67)	1,25 (1,19)	35,16 (35,89)	4,32 (4,16)
$[(C_8H_{17})_4N]_8[P_2CoW_{17}O_{61}]$	7 957,49	40,55 (38,64)	1,50 (1,41)	0,85 (0,78)	0,72 (0,74)	40,80 (39,28)	–
$[(C_8H_{17})_4N]_8[P_2MnW_{17}O_{61}]$	7 953,50	39,80 (38,66)	1,47 (1,41)	0,80 (0,78)	0,69 (0,69)	40,25 (39,30)	–
$[(C_7H_{15})_4N]_8[P_2CoMoW_{16}O_{61}]$	7 420,72	35,80 (36,26)	1,42 (1,51)	0,84 (0,83)	0,82 (0,79)	39,35 (39,64)	1,37 (1,29)
$[(C_7H_{15})_4N]_8[P_2MnMoW_{16}O_{61}]$	7 416,72	37,51 (36,28)	1,57 (1,51)	0,88 (0,83)	0,72 (0,74)	40,12 (39,66)	1,35 (1,29)

Notă: în paranteze sînt prezentate valorile teoretice calculate.

Pentru determinarea wolframului şi molibdenului, proba alcalinizată s-a tratat cu HCl 6n pînă la $pH < 1$ şi s-a fiert (în cazul prezenţei siliciului, s-a adăugat şi HF).

Wolframul s-a determinat gravimetric, prin precipitare cu cinconină şi calcinare la WO_3.

Molibdenul s-a determinat gravimetric, prin precipitare cu α-benzoinoximă şi calcinare la MoO_3.

În cazul prezenţei asociate a wolframului şi molibdenului, proba s-a precipitat cu α-benzoinoximă şi s-a calcinat la WO_3 şi MoO_3.

Wolframul s-a extras din precipitat cu soluţie amoniacală, s-a acidulat cu HCl 6n la fierbere, s-a precipitat cu cinconină şi s-a calcinat din nou la WO_3. Molibdenul s-a calculat prin diferenţă.

Siliciul s-a calculat prin diferenţă din reziduul de calcinare ($WO_3 + SiO_2$) după tratament prealabil cu HF.

Cobaltul şi manganul s-au determinat după descompunerea cu HCl 6n a hidroxidului format prin degradarea alcalină.

Cobaltul s-a determinat gravimetric ca antranilat de cobalt.

Manganul s-a determinat spectrofotometric ca MnO_4^-, după oxidare prealabilă cu $K_2I_2O_7$, la cald.

III. Concluzii

Urmînd o cale de sinteze succesive, s-au preparat zece HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, care prezintă, în edificiul polianionic, o poziţie de coordinare liberă, ce permite, în principiu, adsorbţia de molecule mici, în particular, dioxigen.

S-a efectuat analiza chimică a sărurilor de tetraalchilamoniu ale HPA anhidri.

Bibliografie

1. SOUCHAY, P., „Polyanions et polycations", Gauthier-Villars, Paris, 1963.
2. SOUCHAY, P, „Ions minéraux condensés", Masson, Paris, 1969.
3. POPE, M.T., „Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983.
4. EVANS, JR.. H.T., Perspect. Struct. Chem., 4, 1974, p. 1.
5. WEAKLEY, T.J.R., Struct. Bonding (Berlin), 18, 1974, p. 131.
6. TSIGDINOS, G.D., Topics Current Chem., 76, 1978, p. 1.
7. LUNK, H. J. şi SCHENHERR, S., Z. Chem., 27, 1987, p. 57.
8. I.U.P.A.C., „Nomenclature of Inorganic Chemistry – Definitive Rules 1970", Second Edition, Buttherworths, Londra, 1971.
9. Comission on Nomenclature of Inorganic Chemistry (JEANNIN, Y. şi FOURNIER, M.), Pure Appl. Chem., 50, 1987, p. 1529.
10. KATSOULIS, D.E. şi POPE, M.T., J. Amer. Chem. Soc. 106, 1984, p. 2737.
11. WU, H., J. Biol. Chem., 43, 1920, p. 489.
12. * * * „Inorganic Syntheses" (H.S. Booth, ed.), 1, McGraw Hill, New York, 1959.
13. JOLLY, W. L., „Synthetic Inorganic Chemistry", Prentience-Hall, New Jersey, 1960.
14. GRÜTTNER, B. şi JANDER, G., „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie" (G. Brauer, ed.), 2, Enke, Stuttgart, 1962.
15. CONTANT, R., FRUCHART, J. M., HERVÉ, G. şi TÉZÉ A., C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, C 278, 1974, p. 199.
16. MASSART, R., CONTANT, R., FRUCHART, J.M., CIABRINI, J.P. şi FOURNIER, M., Inorg. Chem., 16, 1977, p. 2916.
17. CONTANT, R. şi CIABRINI, J.P., J. Chem. Res., (S) 222, 1977, p. 2601.
18. SIMMONS, V.E., Ph. D. Thesis, Boston University, 1963.
19. SOUCHAY P., TÉZÉ, A., C. R. Hebd. Acad. Sci. Paris, C 268, 1969, p. 804.
20. BAKER, L.C.W., BAKER, V.E.S. ERIKS, K., POPE, M.T., SHIBATA M. ROLLINS, O.W., FANG, J.H. şi KOH, L.L., J. Amer. Chem. Soc., 88, 1966, p. 2329.
21. WEAKLEY, T.J.R. şi MALIK S.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 2935.
22. TOURNÉ, C., C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, C 266, 1968, p. 702.
23. MALIK, S. A. şi WEAKLEY, T. J. R., J. Chem. Soc. A., 1968, p. 2647.
24. TOURNÉ, C. M. şi TOURNÉ, G. G., Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, p. 1124.
25. TOURNÉ, C. M., TOURNÉ, G., MALIK, S. A. şi WEAKLEY, T. J. R., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1972, p. 3875.
26. CORIGLIANO, F. şi DI PASQUALE, S., Atti Soc. Peloritana Sci. Fis. Mat. Nat., 18, 1972, p. 147.
27. CORIGLIANO, F. şi DI PASQUALE, S., Inorg. Chim. Acta, 12, 1975, p. 99.
28. BOTAR, A., PĂTRUŢ A. şi MARCU, G., Brevet R.S.R., nr. 90021. 1986.
29. BOTAR, A., RUSU, M., NAUMESCU, A., ITUL, D. şi MARCU, G., Brevet R.S.R. nr. 90022, 1986.
30. VOGEL, A. I., „Textbook of Quantitative Inorganic Analyses" Longman. Londra, 1961.

Intrat în redacţie: 23.V.1989

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIDULUI SEBACIC

Brevet R.S.R. nr. 96795

Procedeul de obţinere a acidului sebacic se desfăşoară prin hidroliza dimetilesterului cu o soluţie apoasă de acid azotic. Hidroliza se realizează la temperaturi de 20–80°C, timpul de reacţie 0,5–25 h, la presiunea atmosferică, folosind raporturi molare dimetilsebacat/apă/acid azotic de 1/50–300/5–10.

Invenţia prezintă avantajul că pune la dispoziţie un procedeu de obţinere a acidului sebacic de puritate mărită într-un timp de reacţie redus.

Cerere de brevet nr. 128061
Data înregistrării: 04.05.87
Data publicării: 18.03.89
Int. Cl⁴.: C07C53/20

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice, Săvineşti
Titular: Combinatul Petrochimic „Solventul", Timişoara.

PROCEDEU DE PURIFICARE A ANTRACHINONEI BRUTE

Brevet R.S.R. nr. 96798

Conform procedeului de purificare, descris în invenţie, se recristalizează produsul brut din toluen, la temperatura de 100–105°C, la un raport 1/12–1/15 în greutate antrachinonă brută/toluen.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

– se obţin randamente ridicate cuprinse între 80–85%;

– se utilizează o instalaţie simplă în raport cu procedeul de purificare prin sublimare;

– se realizează consumuri specifice mici;

– se refolosesc solvenţi necorozivi, care se recuperează şi reciclează în procesul de purificare.

Cerere de brevet nr. 128113
Data înregistrării: 07.05.87
Data publicării: 11.04.89
Int. Cl⁴.: CO7C49/b75

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice. Centrul de Chimie Organică, Bucureşti.
Titular: Combinatul Chimic, Giurgiu.

IOAN TODEA
RADU TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferențial

IV. Aplicarea modelului cu recipiente în serie la curgerea fazei solide

C.Z.: 66.096.5

În studiul unui nou utilaj de fluidizare cu contact diferențial, s-a abordat și problema modului de curgere a fazei solide. Rezultatele experimentale — efectuate cu trei categorii de materiale, în coloane și într-un utilaj auxiliar (rigola pneumatică), cu scop de observare a influenței înclinației — au fost supuse modelării prin mai multe metode. Una din metode este și aplicarea modelului cu recipiente în serie, la curgerea solidelor, punîndu-se în corespondență numărul spirelor din coloana de fluidizare cu numărul recipientelor înseriate care realizează același grad de amestecare. Compararea rezultatelor experimentale cu ale modelului relevă o bună aproximare a acestuia în evaluarea curgerii reale în recipiente.

The study of a new fluidization equipment with differential contact has also dealt with the flowing model of the solid state. The results of the experiments- done on three kinds of materials in columns and in an auxiliary equipment (pneumatic ditch), in order to study the influence of the incline- have been modelled by several methods. One of the methods consists in the application of the successive vessels model to the solids flow, the coil number in the fluidization column corresponding to the number of successive vessels having the same mixing degree. The experimental results have been compared to those of the model revealing a good approximation in the evaluation of the real flow in the vessels.

В ходе изучения нового аппарата для сжижения с дифференциальным контактом была рассмотрена и проблема вида течения твёрдой фазы. Экспериментальные результаты — полученные с тремя категориями материалов, в колоннах и во вспомогательном аппарате (пневматический лоток) с целью наблюдения за влиянием наклона — были подвергнуты моделированию несколькими способами. Одним из этих способов и является применение модели с последовательными сосудами, при течении твёрдых тел, причём согласовывают число витков колонны сжижения с числом последовательно установленных сосудов, при которых осуществляется одинаковая степень перемешивания. Сравнения экспериментальных результатов с результатами, полученными при помощи модели выявило хорошее приближение получаемое при помощи модели для оценки реального течения в сосудах.

În cazul acestui model, funcțiile de distribuție sînt abordate pentru o serie de N recipiente cu amestecare perfectă (R) (același volum, V_i), numite și „celule" și în ipoteza constanței debitului volumetric (deci același timp de staționare în fiecare recipient, $\bar{t}_i$). Timpul total mediu al seriei este: $t = N \cdot \bar{t}_i$.

Dacă Q_{sv} este debitul volumetric și la intrarea în primul recipient se aplică o injectare instantanee de trasor cu concentrația C_0 — constantă, atunci pentru recipientul i, ecuația de bilanț a trasorului este:

$$V \frac{dC_i}{dt} + Q_{sv} C_i = Q_{sv} C_{i-1} \tag{1}$$

sau:

$$\frac{dC_i}{dt} + \frac{1}{\bar{t}_i} \cdot C_i = \frac{1}{\bar{t}_i} \cdot C_{i-1} \tag{2}$$

unde: $\bar{t}_i$ reprezintă timpul mediu de staționare egal cu:

$$\bar{t}_i = \frac{V_i}{Q_{sv}} = \frac{\bar{t}}{N} \tag{3}$$

Răspunsul sistemului depinde de numărul recipientelor în serie. Prin urmare, generalizînd pentru

Dr. ing. IOAN TODEA, Întreprinderea Chimică — Turda.
Prof. dr. doc. ing. RADU TUDOSE, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

recipientul N din serie, funcţia $F_{(t)}$ — funcţia de repartiţie a duratelor de staţionare — are expresia:

$$\frac{C_N}{C_0} = F_{(t)} = 1 - \exp\left[-\frac{Nt}{\bar{t}}\right]\left[1 + \frac{1}{1!}\left(\frac{Nt}{\bar{t}}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2!}\left(\frac{Nt}{\bar{t}}\right)^2 + \ldots + \frac{1}{(N-1)!}\left(\frac{Nt}{\bar{t}}\right)^{N-1}\right] \quad (4)$$

Prin derivarea funcţiei $F_{(t)}$ în raport cu timpul, se obţine funcţia $E_{(t)}$ — funcţia de densitate a distribuţiei:

$$E_{(t)} = \frac{N^N \cdot t^{N-1}}{(N-1)!\bar{t}^N} \exp\left(-\frac{N \cdot t}{\bar{t}}\right) \quad (5)$$

sau, în funcţie de timpul adimensional:

$$E_{(\theta)} = \bar{t} \cdot E_{(t)} = \frac{N(N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N\theta) \quad (6)$$

unde:

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}}, \quad (7)$$

Funcţiile $F_{(t)}$ şi $E_{(t)}$ (ecuaţiile 4 şi 5) sînt reprezentate grafic în figura 1 [1].

După cum se observă din figura 1, ambele funcţii depind de un singur parametru, N, numărul recipientelor în serie. Pentru $N = 1$ se obţin funcţiile caracteristice reactorului R — cu amestecare perfectă, iar pentru $N \to \infty$, rezultă comportarea caracteristică reactorului D — cu deplasare. Cu alte cuvinte, o serie de reactoare R_N posedă o distribuţie a duratelor de staţionare intermediară între modelele R şi D de circulaţie.

Pentru determinarea parametrului N, din modelul recipientelor în serie, se pot aplica două metode: cînd se cunoaşte dispersia distribuţiei σ_θ^2, se foloseşte formula:

$$N = \frac{1}{\sigma_\theta^2} \quad (8)$$

sau, se poate folosi metoda suprapunerii curbelor de distribuţie $E_{(\theta)}$ obţinute experimental, peste curbele de distribuţie ale modelului teoretic pentru diferite valori ale numărului de recipiente, N.

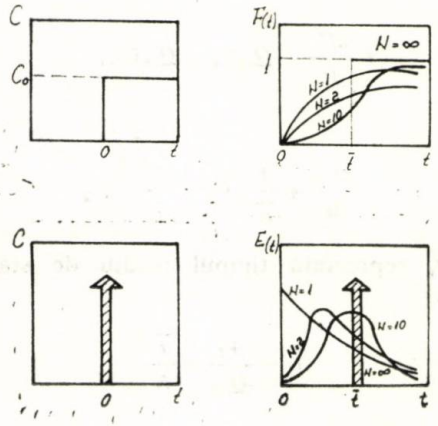


Fig. 1. Funcţiile de distribuţie „E" şi „F" pentru seria de recipiente „R_N".

În prezenta lucrare s-a aplicat metoda comparării curbelor experimentale cu cele teoretice, în care scop s-a plecat de la ecuaţia teoretică de distribuţie a timpului de staţionare pentru recipiente în serie (ecuaţia 6) [2—5].

S-a rezolvat ecuaţia (6) pentru N cuprins între 1 şi 20 şi pentru θ variind de la zero pînă la 3,0, obţinîndu-se, astfel, curba $E_{(\theta)}$ teoretică (pentru un anumit N). Prin reprezentarea curbei experimentale împreună cu cea teoretică, pe care o aproximează cel mai bine, s-a stabilit numărul de recipiente în serie echivalent sistemului. (Modul de determinare a curbelor experimentale s-a prezentat într-o lucrare anterioară).

1. Partea experimentală

Coloanele de fluidizare cu contact diferenţial sînt constituite dintr-un tub vertical în interiorul căruia se află montată, pe un ax, o suprafaţă elicoidală din tablă perforată acoperită cu o sită metalică deasă. În experienţele efectuate s-au utilizat trei suprafeţe elicoidale care prezintă drept variabilă principală pasul spirelor, iar în cadrul unei anumite spire, variaţia unghiului pe direcţia radială reprezintă o altă mărime caracteristică. Corespunzător cu variaţia unghiului se consemnează şi variaţia continuă a lungimii spirei, deci a drumului parcurs de materialele solide în curgere descendentă, în interdependenţă cu pasul [6].

Intervalul în care variază unghiul pe lăţimea spirei şi, implicit, lungimea spirelor, respectiv a suprafeţelor elicoidale, pentru un anumit pas se prezintă în tabelele 1 şi 2.

Materialele utilizate în experienţe au fost granule de diferite dimensiuni şi forme: nisip (d_p = 0,116—0,4 mm), polietilenă ($\bar{d}_p$ = 3,5 mm), şi electrocorindon ($\bar{d}_p$ = 1,6 mm).

În scopul abordării modelului cu recipiente în serie şi al aplicării rezultatelor în dimensionare, s-a căutat corelarea parametrului N, din model, cu geometria coloanei cu contact diferenţial, în special cu pasul suprafeţei elicoidale şi cu proprietăţile fizice ale solidelor. Astfel, s-a imaginat o corespondenţă (echivalenţă) între numărul spirelor suprafeţelor elicoidale N_r şi numărul celulelor modelului, N (fig. 2).

Tabelul 1

LUNGIMEA SPIRELOR ŞI A SUPRAFEŢELOR ELICOIDALE.
(Diametrul tubului exterior: D = 230 mm; diametrul tubului interior: d = 50 mm; înălţimea coloanei; H = 1 000 mm).

Pasul spirei, mm	Lungimea unei spire, m		Lungimea totală, m		Lungimea medie a suprafeţei elicoidale, m
	lîngă peretele coloanei	lîngă axul coloanei	lîngă peretele coloanei	lîngă axul coloanei	
p_1 = 100	0,729	0,210	7,29	2,10	4,695
p_2 = 70	0,725	0,186	10,15	2,64	6,395
p_1 = 40	0,723	0,168	17,35	4,032	10,691

Tabelul 2

LEGĂTURA DINTRE PAS, UNGHIURILE EXTREME ŞI NUMĂRUL SPIRELOR *.

Pasul spirei, mm	Unghiul extrem, grad	$D\alpha$, mm	$L\alpha$, mm	N_r	Observaţii
$p_1 = 100$	$\alpha_1 = 32$	60	210	10	Indicii impari se referă la peretele coloanei; indicii pari la axul coloanei
	$\alpha_2 = 7{,}8$	232	729	10	
$p_2 = 70$	$\alpha_3 = 24$	55	186	14	
	$\alpha_4 = 5{,}5$	231	725	14	
$p_3 = 40$	$\alpha_5 = 14{,}1$	52	168	24	
	$\alpha_6 = 3{,}1$	230,5	723	24	

*$L\alpha$ = lungimea unei spire corespunzătoare la unghiul α;
$D\alpha$ = diametrul spirelor corespunzătoare la unghiul α.

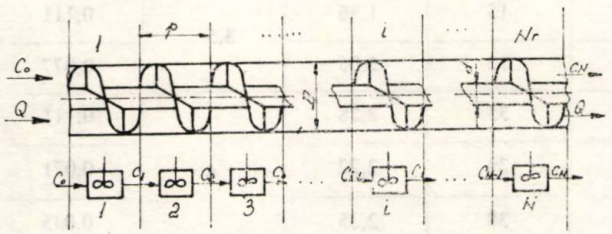


Fig. 2. Echivalenţa dintre unitatea structurală a coloanei cu contact diferenţial — spira şi unitatea structurală a seriei de recipiente (R_N) — celula.

Întrucît există o strînsă legătură între numărul de spire, N_r, ale coloanelor şi pasul spirelor (tabelul 2), se urmăreşte a se determina o corelaţie între numărul de celule teoretice şi pas, precum şi o dependenţă de proprietăţile granulelor şi parametrii de operare.

2. Rezultate experimentale şi interpretarea acestora

O parte din rezultate împreună cu o serie de parametrii funcţionali se prezintă în tabelul 3, iar cîteva rezultate sînt redate numai în figuri (figurile 3—6).

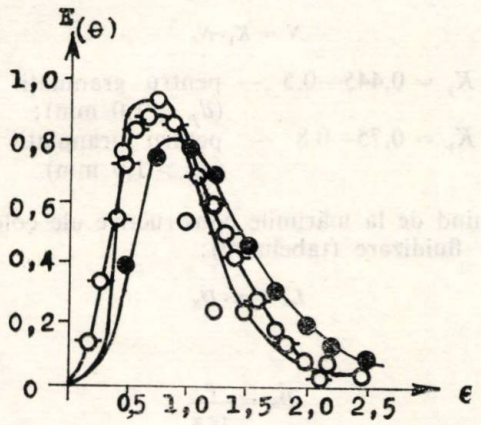


Fig. 3. Compararea curbei experimentale E cu curbele modelelor de dispersie şi recipiente în serie, pentru granule de nisip în coloana cu $p_1 = 100$ mm;
— nisip: $Q_s = 29$ kg/h; $Q_a = 142$ m³/h; $d_p = 0{,}315$ mm; O — experimental. ● — model de dispersie ($Pe = 7{,}9$); ⊖ — model cu recipiente în serie ($N = 4$);

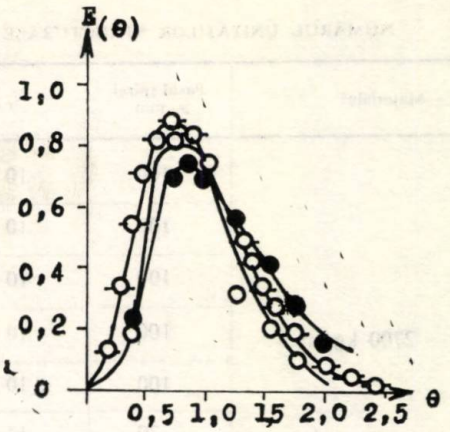


Fig. 4. Compararea curbei experimentale E cu curbele modelelor de dispersie şi recipiente în serie, pentru granule de nisip în coloana cu $p_1 = 100$ mm:
— nisip: $Q_s = 17$ kg/h; $Q_a = 126$ m³/h; $d_p = 0{,}250$ mm; O — experimental; ● — model de dispersie ($Pe = 6{,}73$) ⊖ — model cu recipiente în serie ($N = 4$).

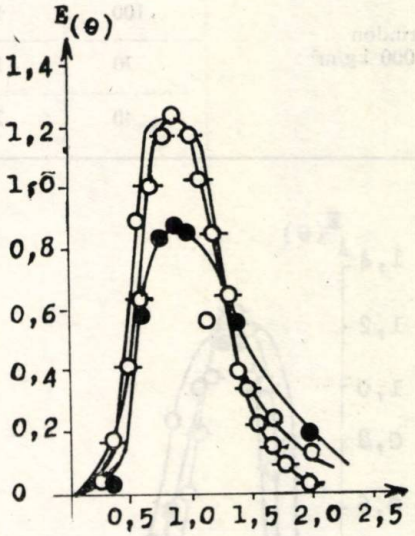


Fig. 5. Compararea curbei experimentale E cu curbele modelelor de dispersie şi recipiente în serie, pentru granule de polietilenă avînd $d_p = 1{,}6$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm:
— polietilenă: $Q_s = 15$ kg/h; $Q_a = 220$ m³/h; O — experimental; ● — model de dispersie ($Pe = 9{,}17$); ⊖ — model cu recipiente în serie (N = 9).

Din analiza curbelor experimentale, de distribuţie a timpului de staţionare, în comparaţie cu cele ale modelului (figurile 3—6), se constată o corespondenţă destul de bună, în unele cazuri avînd chiar o suprapunere a lor. Se observă o abatere a modelului cu recipiente în serie, în partea descrescătoare şi finală („coada") a curbelor, deoarece modelul ia în consideraţie numai reactorul în care există curgere cu amestecare perfectă. Din figuri s-a luat acea valoare a numărului de recipiente înseriate care este corespunzătoare curbei modelului care aproximează cel mai bine curba experimentală.

Evaluarea datelor experimentale obţinute conduce la concluzia că scăderea pasului suprafeţelor elicoidale, adică creşterea numărului de unităţi structurale reale (spire) N_r, echivalează cu o creştere a numărului de unităţi teoretice N.

Tabelul 3

NUMĂRUL UNITĂȚILOR STRUCTURALE ÎN DEPENDENȚĂ DE PARAMETRII DE OPERARE ÎN COLOANE

Materialul	Pasul spirei p, mm	N_r	N	Q_s, kg/h	v_a, m/s	d_p, mm	σ_θ^2
Nisip $\rho_s = 2700$ kg/m³	100	10	4	29	1,217	0,315	0,25
	100	10	4	17	1,122	0,250	0,25
	100	10	9	24	1,400	0,4	0,111
	100	10	12	24	1,464	0,4	0,083
	100	10	13	24	1,541	0,4	0,077
	70	14	6	6	1,280	0,315	0,166
	40	24	7	17	1,500	0,315	0,143
Polietilenă $\rho_s = 925$ kg/m³	100	10	9	15	1,86	3,5	0,111
	70	14	13	12	2,05		0,077
Electrocorindon $\rho_s = 4\,000$ kg/m³	100	10	9	35	2,28	1,6	0,111
	70	14	14	29	2,22		0,071
	40	24	22	38	2,35		0,045

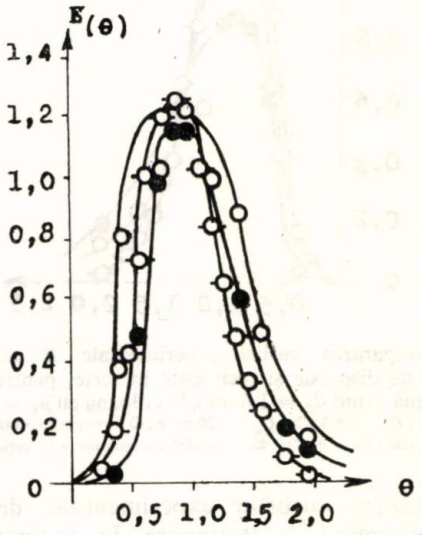


Fig. 6. Compararea curbei experimentale E cu curbele modelelor de dispersie și recipiente în serie, pentru granule de electrocorindon cu $d_p = 3,5$ mm, în coloana cu $p_1 = 100$ mm: —electrocorindon: Q_s — 35 kg/h, Q_a — 250 m³/h; ○ — experimental; ● model de dispersie ($Pe = 17$); ⊖ — model cu recipiente în serie ($N = 9$).

Pe de altă parte, gradul de amestecare a diverselor materiale pe spire diferă reliefîndu-se, în acest sens, că pentru materiale cu densități și diametre de particule mai mari (de exemplu: electrocorindon și polietilenă) apare aproape o egalitate între numărul unităților reale și teoretice. Însă, în cazul materialelor cu diametrul particulelor mai mic (de exemplu, nisip), amestecarea ce revine unei celule teoretice se realizează, practic, pe un număr de spire cuprins între $N_r \sim 2,5$—4, consemnîndu-se astfel o mai slabă raționalizare a spirelor.

Prelucrînd rezultatele experimentale, s-a obținut o corelație între numărul de celule teoretice și pasul spirelor, și anume:

$$N = K \cdot p^{-1} \tag{9}$$

unde: $K = 440$—500 — pentru granulații mici ($d_p < 1,0$ mm);
$K = 750$—800 — pentru granulații mari ($d_p > 1,0$ mm).

Legătura dintre numărul spirelor și pas fiind:

$$N = 1\,000 \cdot p^{-1} \tag{10}$$

s-a determinat corespondența dintre numărul spirelor și numărul celulelor care realizează același grad de amestecare, și anume:

$$N = K_1 \cdot N_r \tag{11}$$

unde: $K_1 = 0,445$—$0,5$ — pentru granulații mici ($d_p < 1,0$ mm);
$K_1 = 0,75$—$0,8$ — pentru granulații mari ($d_p > 1,0$ mm).

Pornind de la mărimile constructive ale coloanelor de fluidizare (tabelul 2):

$$L_\alpha = \pi \cdot D_\alpha \tag{12}$$

și:

$$D_\alpha = \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha} \tag{13}$$

se obține relația:

$$L_\alpha = \frac{p}{\operatorname{tg} \alpha} \tag{14}$$

Reunind ecuaţiile (9) şi (14), rezultă:

$$N = \frac{K}{L\alpha \cdot \operatorname{tg} \alpha} \tag{15}$$

care permite determinarea parametrului N din modelul cu recipiente în serie, în funcţie de lungimea unei spire corespunzătoare unghiului de înclinaţie α (sau raza spirei la acel unghi), de dimensiunile particulelor (incluse în parametrul K) şi de unghiul de înclinaţie α.

Totodată, făcînd uz de relaţia de calcul a timpului mediu de staţionare zonal pe spiră [6]:

$$\overline{t'} = e^m (p/2\pi \operatorname{tg} \alpha)^2 \tag{16}$$

se reuşeşte corelarea numărului de celule N, respectiv, a numărului de spire N_r, cu timpul mediu de staţionare zonal pe spiră $\overline{t'}$:

$$N = \frac{K}{2\pi \operatorname{tg} \alpha \sqrt{e^m \cdot \overline{t'}}} \tag{17}$$

şi:

$$N_r = \frac{K}{\pi \operatorname{tg} \alpha \sqrt{e^m \cdot \overline{t'}}} \tag{18}$$

unde: m este un parametru dependent de pasul spirelor şi de tipul de material. Pentru coloanele şi materialele experimentate, m este cuprins între 4,0 şi 6,0.

Se poate deduce că, prin creşterea lungimii spirelor sau a timpului mediu de staţionare zonal pe spiră, are loc o tendinţă de curgere cu amestecare perfectă, iar scăderea acestor mărimi determină o tendinţă de curgere cu deplasare (numărul de celule N — creşte).

De asemenea, folosirea unor suprafeţe elicoidale cu pas mai mic are ca efect o curgere cu deplasare, în timp ce utilizarea unor suprafeţe elicoidale cu pas mai mare determină curgerea cu amestecare perfectă.

La un pas constant (N_r = constant) în condiţii identice de operare, creşterea vitezei agentului de fluidizare are ca rezultat o creştere a numărului de celule, ceea ce echivalează cu tendinţa de curgere cu deplasare.

Variaţia unghiului pe direcţia radială a spirei şi influenţa acesteia asupra distribuţiei timpului de staţionare a solidelor (şi, implicit, asupra gradului de amestecare pe spire) a fost observată practic cu ajutorul rigolei pneumatice [6]. Cu ajutorul ei au fost obţinute date experimentale pentru valori discrete ale unghiului între limitele necesare (tabelul 3).

Rezultatele experimentale obţinute cu rigola pneumatică sînt trecute în tabelul 4, iar cîteva curbe de distribuţie a timpului de staţionare, pentru diverse condiţii de funcţionare, se prezintă, împreună cu curbele modelului de dispersie şi ale modelului cu recipiente în serie, în figurile 7—9 [7].

În concluzie, pe măsură ce unghiul de înclinaţie α creşte, în cazul materialelor cu granulaţii şi densităţi mici, curgerea înregistrează o tendinţă către amestecare perfectă, numărul de celule teoretice fiind mai mic. În acest context, se consemnează

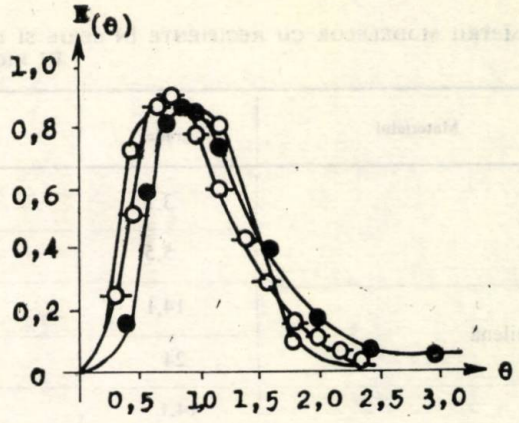


Fig. 7. Compararea curbei experimentale E cu curbele modelelor de dispersie şi recipiente în serie, pentru granule de nisip, cu $\overline{d_p}$ = 0,315 mm în rigola pneumatică înclinată cu unghiul α = 5,5°:
— nisip: Q_s = 17 kg/h; Q_a = 128 m³/h; O — experimental; ● — model de dispersie (Pe = 9,7); ⊖ — model cu recipiente în serie (N = 4).

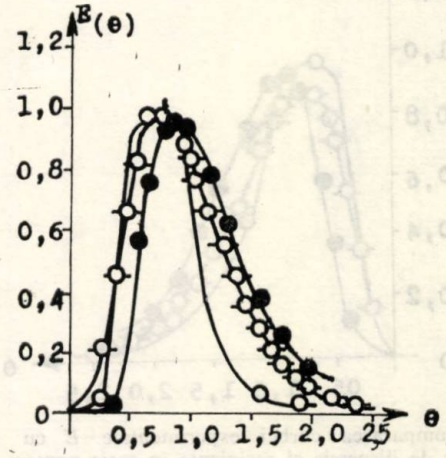


Fig. 8. Compararea curbei experimentale E cu curbele modelelor de dispersie şi recipiente în serie, pentru granule de electrocorindon cu $\overline{d_p}$ = 3,5 mm, în rigola pneumatică înclinată cu unghiul α = 14,1°:
— electrocorindon: Q_s = 33,5 kg/h; Q_a = 220 m³/h; O — experimental; ● — model de dispersie (Pe = 11,5); ⊖ — model cu recipiente în serie (N = 5).

şi corespondenţa dintre numărul de celule, N, şi coeficientul dispersiei axiale, D_L, scăderea lui N echivalînd cu creşterea dispersiei.

Acest aspect transpus la spirele coloanei cu contact diferenţial echivalează cu existenţa curgerii cu amestecare perfectă, preponderent, la un pas mai mare, unde se găsesc valori mai mari ale unghiurilor. Fenomenul este valabil, îndeosebi, pentru materiale cu granulaţii mici ($d_p < 1{,}0$ mm). Pentru granule de diametre medii (d_p = 1,0—2,0 mm) şi densitate mare ($\rho_s > 3\,000$ kg/m³), creşterea unghiului de înclinaţie a suprafeţei pe care curg particulele coincide cu creşterea numărului de recipiente înseriate, deci cu apariţia curgerii cu deplasare.

În figurile 3—9 s-au trasat, în acelaşi grafic, curbele experimentale de distribuţie a timpuului de staţionare cu cele ale modelului de dispersie şi ale modelului cu recipiente în serie, în vederea efectuării unui studiu comparativ.

Tabelul 4

PARAMETRII MODELELOR CU RECIPIENTE ÎN SERIE ŞI DE DISPERSIE ÎN DEPENDENŢĂ DE CONDIŢIILE DE FUNCŢIONARE ÎN RIGOLA PNEUMATICĂ

Materialul	α, grade	N	D_L, m²/s	Pe	Observaţii
Nisip	3,1	9	0,001925	7,52	Condiţii identice de funcţionare: Q_s, v_a, d_p
	5,5	4	0,00285	9,7	
Polietilenă	14,1	17	0,0031	15,7	
	24	5	0,01176	10,5	
Electrocorindon	14,1	5	0,00327	11,5	Condiţii de lucru variabile
	24	18	0,00202	31	

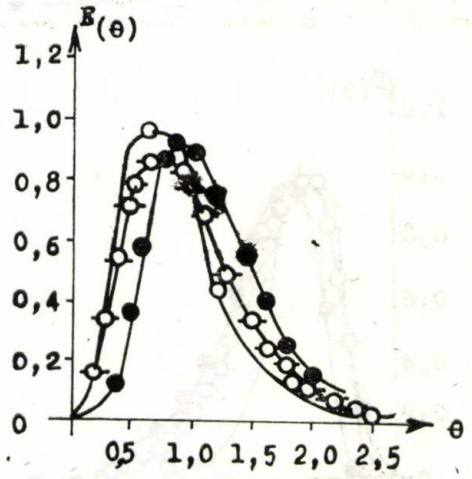


Fig. 9. Compararea curbei experimentale E cu curbele modelelor de dispersie şi recipiente în serie pentru granule de polietilenă cu $\overline{d_p}$ = 1,6 mm, în rigola pneumatică înclinată cu unghiul α = 24:
— polietilenă: Q_s = 10,5 kg/h; Q_a = 160 m³/h; (○ — experimental; ● — model de dispersie (P_e=10); ⊖ — model cu recipiente în serie (N=4).

Se observă că, în general, curbele modelului cu recipiente în serie se interpun între curbele experimentale şi curbele modelului de dispersie. Partea descrescătoare a curbelor modelului este, în unele cazuri, situată în exteriorul curbelor experimentale dovedind un timp de staţionare în sistem a materialelor solide mai mic decît cel dat de model (deci o distribuţie a timpului de staţionare reală mai îngustă).

Comparînd dispersiile funcţiilor de distribuţie a celor două modele prin folosirea datelor din tabelele 3 şi 4 şi aplicînd relaţia [1]:

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{N} = \frac{2}{Pe} \qquad (19)$$

se deduce echivalenţa modelelor în multe cazuri, mai ales cînd dispersia axială este mică, în concordanţă cu relatările din literatura de specialitate [1].

Rezultă, astfel, că în coloana de fluidizare cu contact diferenţial există următoarele tipuri de curgere: cu amestecare perfectă, cu deplasare şi cu dispersie.

Totuşi, neconcordanţa în totalitatea cazurilor a modelelor analizate impune adoptarea în modelarea curgerii a unor zone specifice (de exemplu: scurtcircuitate, stagnante etc.) şi elaborarea unui model combinat (mixt), mai complex, care să ţină seama de influenţa acestora asupra curgerii solidelor.

3. Concluzii

Structura curgerii în coloane (ca de altfel şi în rigola pneumatică) prezintă un aspect complex ce depinde de o serie de factori, de care trebuie să se ţină seama la elaborarea unui model ce va caracteriza curgerea reală.

Modelul cu recipiente în serie, abordat pentru modelarea curgerii solidelor, verifică satisfăcător datele experimentale obţinute pe ambele utilaje studiate.

Creşterea pasului suprafeţelor elicoidale determină o curgere a materialelor solide pe spire, cu tendinţă de amestecare perfectă, iar scăderea pasului echivalează cu tendinţa de curgere cu deplasare.

Creşterea vitezei agentului de fluidizare duce la acelaşi rezultat ca şi scăderea pasului — adică creşterea numărului de celule înseriate; acelaşi efect se produce şi la scăderea lungimii spirelor.

La fluidizarea cu contact diferenţial există zone de curgere cu amestecare perfectă, cu deplasare, zone de curgere dispersată şi zone specifice (stagnante).

Între modelele de dispersie şi cu recipiente în serie, apare o echivalenţă, ceea ce justifică aplicabilitatea relativă a acestora la modelarea curgerii solidelor în utilajele experimentate.

Notații

C — concentrația trasorului;
d_p — diametrul particulelor, m;
$E(\theta)$ — funcția de densitate a distribuției;
L_α — lungimea unei spire corespunzătoare la unghiul α, mm;
N — numărul de recipiente înseriate;
N_r — numărul de spire;
p — pasul suprafețelor elicoidale, mm;
Q_s — debitul gravimetric al solidelor, kg/s;
Q_{sv} — debitul volumetric al solidelor m^3/s;
Q_{sl} — debitul specific al solidelor kg/m·s; $Q_{sl} = Q_s/(r_2 - r_1)$;
t — timp, s;
$\overline{t'}$ — timpul mediu de staționare zonal pe o spiră, s;
r — raza spirei; r_2 — raza exterioară; r_1 — raza interioară, m;
v_a — viteza agentului de fluidizare, m/s;
V — volum, m^3;
θ — timp adimensional;
α — unghi de înclinație (a rigolei, respectiv, a spirelor), grade;
ρ_s — densitatea materialelor solide, kg/m^3.

Bibliografie

1. MIHAIL, R. și MUNTEAN, O., „Reactoare chimice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
2. LEVENSPIEL, O. „Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons, Inc, New York, Londra, Sydney, Toronto, 1972.
3. RAGHURAMAN, J. și VARMA, Y. B. G., Chem. Eng. Sci, **28**, nr. 2, 1973, p. 585.
4. MICHELSON, M. L. și OSTERGAARD, K., Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 583.
5. BLANKS, F. R. și STOKES, L. R., Chem. Eng. World, **7**, nr. 3, 1972, p. 65.
6. TODEA, I. și TUDOSE, R. Z., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 8, 1985, p. 739.
7. TODEA, I. și TUDOSE, R. Z., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 4, 1986, p. 323.
8. LEVENSPIEL, O. Chem. Eng. Sci,. **17**, 1962, p. 576.

Intrat în redacție: 22.V.1986

brevete

PROCEDEU DE PURIFICARE A GRĂSIMILOR TEHNICE

Brevet R.S.R. nr. 94674

Invenția se referă la un procedeu continuu sau discontinuu de purificare a grăsimilor tehnice (industriale).

Procesul se desfășoară în mediu apos, prin acțiunea combinată a unui agent de suprafață de tip muiant, ca alcool gras sulfatat ($C_{12}-C_{14}$), alcool 2-etilhexilic sulfatat, alchilarilsulfonat de sodiu, a unui agent complexant, ca tripolifosfat de sodiu, acid etilendiaminotetraacetic, nitrat de sodiu și a unui electrolit, ca sărurile solubile în apă ale acizilor tari cu metale alcaline de tip sulfați, cloruri, fosfați, soluțiile apoase conținînd componenții menționați și fiind folosite în proporție de 3—50% față de grăsime, la un timp de contact de 0,25—2 h.

Avantajele procedeului sînt următoarele:

— realizează randamente de purificare de 85—95%;

— necesită timpi scurți de contact, ceea ce face posibil lucrul în sistem continuu sau discontinuu;

— asigură chimizarea superioară a grăsimilor tehnice.

Cerere de brevet nr. 123891
Data înregistrării: 27.06.86
Data publicării: 30.07.88
Int. Cl.[4]: C11B3/00

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București.
Titular: Întreprinderea de săpun „Stela", București.

PRODUS MEDICAMENTOS DE UZ INTERN CU ACȚIUNE PROFILACTICĂ

Brevet R.S.R. nr. 96597

Produsul medicamentos de uz intern, cu acțiune profilactică față de acțiunea oncogenă a diverșilor factori de mediu ambiant, este constituit din 200 părți acid ascorbic, 100 părți cisteină, 30 părți acetat de tocofenol, 20 părți aldehidă benzoică, 2 părți vitamina A palmitat, 2 părți riboflavină cu adaos de excipienți uzuali, condiționat sub formă de comprimate.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

— se obține un produs medicamentos cu acțiune profilactică față de acțiunea oncogenă a diverșilor agenți (chimici, fizici sau biologici);

— se pune la dispoziția persoanelor care prezintă un risc crescut de îmbolnăvire (lucru în mediu toxic, fumători etc.), un produs medicamentos capabil să prevină sau să întîrzie apariția acestor afecțiuni.

Cerere de brevet nr. 124924
Data înregistrării: 06.10.86
Data publicării: 09.03.89

Int. Cl.[4]: A61K9/20; A61K31/375; A61K31/525

Titular: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.

MIRCEA ŞTEFĂNESCU
VIOREL SASCA
MIHAIL BÎRZESCU
DOREL CRIŞAN
MIRCEA MRACEC

Obţinerea cromitului de cupru prin descompunerea termică a complexului heteronuclear de Cr(III)-Cu(II), conţinînd ca ligand dianionul de glioxilat, $C_2H_2O_4^{2-}$

C.Z.: 546.762/.763

Sînt prezentate condiţiile de obţinere a cromitului de cupru prin descompunerea termică a combinaţiei complexe heteronucleare : $[Cr_2Cu(OH)_4 \cdot (C_2H_2O_4)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$. S-a studiat comportarea la încălzire a complexului, prin analiză termogravimetrică şi termodiferenţială în atmosferă controlată (aer, azot). Formarea cromitului de cupru a fost urmărită prin analiza difractometrică. Prezenţa în exclusivitate a $CuCr_2O_4$ în probe a fost pusă în evidenţă prin analiză chimică şi prin dozarea oxigenului legat de Cu(II), utilizînd metoda termogravimetrică pentru reacţia de reducere cu hidrogen.

The obtaining conditions of the copper chromite by the thermal decomposition of the heteronuclear complex combination $[Cr_2Cu(OH)_4 \cdot (C_2H_2O_4)_2(OH)_4] \cdot 4H_2O$ are presented. The behaviour of the heated complex has been studied by thermogravimetrical and thermodifferential analyses in a controlled medium (air, nitrogen). The formation of the copper chromite has been studied by diffractometric analysis. The presence of the $CuCr_2O_4$ in the samples has been emplasized by chemical analysis and by the dosage of the oxygen bound to the Cu(II), applying the thermogravimetrical method to the reaction of reduction with hydrogen.

Описаны условия получения хромита меди термическим разложением комплексного гетероядерного соединения $[Cr_2Cu(OH)_4 \cdot (C_2H_2O_4)_2(OH)^4] \cdot 4H_2O$. Поведение комплекса при нагревании изучалось при помощи термогравиметрического и термодифференциального анализа в контролируемой атмосфере. За образованием хромита меди следили при помощи дифрактометрического анализа. Исключительное присутствие $CuCr_2O_4$ в пробах было выявлено путём химического анализа и определения кислорода, связанного с Cu(II), используя термогравиметрический метод для реакции восстановления водородом.

Cromitul de cupru, $CuCr_2O_4$, cu structură spinelică, este utilizat drept catalizator în reacţiile de: hidrogenare a compuşilor carbonilici sau olefinelor; descompunere a alcoolilor; depoluare a gazelor de eşapament ale automobilelor; ardere a combustibililor pentru rachete [1—3].

Cromitul de cupru este un oxid mixt, format din oxid de cupru (II) şi oxid de crom (III). Proprietăţile acestor sisteme oxidice depind în mare măsură de metoda utilizată pentru obţinerea lor. Metodele uzuale de preparare a oxizilor micşti se pot încadra în una dintre următoarele grupe: calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi unari [4, 5]; descompunerea termică a unor amestecuri de săruri obţinute prin evaporarea soluţiilor comune ale acestora [2, 6]; descompunerea termică a coprecipitatelor de hidroxizi, carbonaţi, oxalaţi etc. [3]; descompunerea termică a unor combinaţii complexe mixte [7, 8].

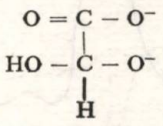
Ultima categorie de metode, din care face parte şi cea prezentată în lucrare, are unele avantaje faţă de celelalte: realizarea unei distribuţii omogene la scară atomică a oxizilor, condiţie necesară pentru o reactivitate mare; temperaturile de formare a oxizilor micşti din complecşi sînt net inferioare celor necesare sinterizării sau topirii unor amestecuri mecanice de oxizi simpli; oxizii micşti obţinuţi, datorită temperaturilor de formare mai scăzute, se caracterizează prin granulaţie fină, suprafaţă specifică şi porozitate mare, proprietăţi deosebit de importante pentru activitatea catalitică a acestora; fazele oxidice care se obţin la temperaturi joase sînt relativ slab cristalizate sau amorfe. Pornind de la această formă, printr-un tratament termic adecvat, se poate realiza starea de suprafaţă şi de cristalinitate dorită. Fazele amorfe, în

Chim. MIRCEA ŞTEFĂNESCU şi chim. MIHAIL BÎRZESCU, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VIOREL SASCA, Centrul de Chimie — Timişoara.
Ing. DOREL CRIŞAN, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Chimie Fizică.
Dr. chim. MIRCEA MRACEC, ICECHIM. Laboratorul Solventul — Timişoara.

plus, prezintă o reactivitate mai mare decît cele cristaline şi fac, deci, posibilă participarea lor la o varietate de transformări chimice [9, 10].

I. Partea experimentală

Complexul heteronuclear $[Cr_2Cu(OH)_4(C_2H_2O_4)_2 \cdot (OH)_4] \cdot 4H_2O$ s-a obţinut prin reacţia redox dintre azotaţii de Cr(III), de Cu(II) (raport 2:1) şi etilenglicol (EG), într-un regim de temperatură şi un raport NO_3^-: EG bine determinate [11, 12]. În aceste condiţii, etilenglicolul se oxidează la dianionul glioxilat:



Produsul final de reacţie, de culoare verde închis, se purifică prin refluxare cu un amestec de acetonă-apă. Filtratul conţine Cu^{2+} şi Cr^{3+} în concentraţii atît de mici (10^{-3}—10^{-4} mol/l) încît nu afectează raportul Cu ÷ Cr. Compusul astfel sintetizat a fost ţinut în aer la temperatura ambiantă, pînă la greutate constantă, şi i s-a determinat compoziţia chimică.

În vederea stabilirii comportării complexului heteronuclear în timpul tratamentului termic de obţinere a cromitului de cupru, s-au efectuat studii de descompunere termică a acestuia, folosind un derivatograf „MOM" Budapesta, în atmosferă de aer, respectiv de azot. Pentru elucidarea unor fenomene care se petrec la descompunerea termică a complexului heteronuclear de Cr(III) — Cu(II), s-a urmărit şi comportarea termică, în aceleaşi condiţii, a complecşilor polinucleari individuali de Cu(II) şi Cr(III) [11, 12], sintetizaţi prin aceeaşi metodă.

În vederea obţinerii cromitului de cupru, complexul heteronuclear de Cr(III) — Cu(II) a fost supus unui tratament termic în două etape. În prima etapă, complexul a fost încălzit la 350°C, timp de 2 h, după care, în etapa a doua, au fost variaţi parametrii temperatură — timp, în scopul stabilirii condiţiilor în care se formează cromitul de cupru. Formarea cromitului s-a urmărit prin analiză difractometrică.

Cromitul de cupru a fost atacat cu soluţii de HNO_3 şi HCl, în diverse condiţii de concentraţie şi temperatură, pentru determinarea oxidului de cupru nereacţionat. În paralel, pentru verificarea metodei, a fost supus atacului şi CuO, obţinut în aceleaşi condiţii ca şi cromitul de cupru.

Cromitul de cupru a fost supus reacţiei de reducere cu hidrogen, utilizînd o termobalanţă Ugine Eyraud, pentru confirmarea absenţei oxidului de cupru nereacţionat şi a existenţei în cromit numai a Cu(II) [13].

II. Rezultate şi discuţii

Rezultatele analizei chimice a complexului heterounclear de Cr(III) — Cu(II), conţinînd ca ligand dianionul de glioxilat, prezentate în tabelul 1, confirmă formula brută:

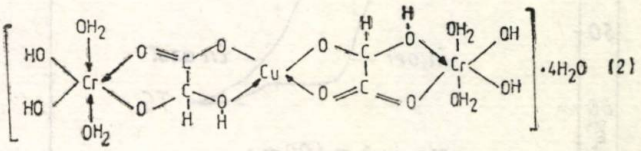
$$Cr_2Cu(OH)_4(C_2H_2O_4)_2 \cdot 8H_2O \qquad (1)$$

Tabelul 1

DATE ANALITICE PENTRU COMPLEXUL HETERONUCLEAR DE Cr(III) — Cu(II)

Element chimic	Conţinut, %		Metodă de dozare
	teoretic	determinat	
Cr	18,58	18,15	complexonometrică
Cu	11,35	11,70	
C	8,56	8,22	analiză elementară
H	4,29	4,50	

Din analiza spectrelor electronice de reflexie, s-au stabilit hexacoordinarea ionului Cr(III) şi faptul că ionul de Cu(II) se găseşte într-o înconjurare plan-pătrată. Spectrul IR al combinaţiei complexe indică coordinarea dianionului glioxilat care funcţionează ca ligand de punte dublă, respectiv coordinarea grupărilor HO^- şi a apei [11, 12]. Avîndu-se în vedere cele expuse, se propune următoarea formulă de structură:



Rezultatele analizei termice (fig. 1) vin în sprijinul veridicităţii formulei propuse, prin concordanţa pierderii totale de masă teoretice cu cea determinată experimental.

Din curbele de analiză termică (fig. 1 şi 2) se observă următoarele: descompunerea complexului heteronuclear Cr(III)—Cu(II) în aer are loc în intervalul de temperatură 50—430°C (fig. 1); pierderea de masă are loc în mai multe etape, în primele se pierde apa, în funcţie de forma sub care este legată, în continuare, fără a se putea delimita clar procesul, au loc descompunerea ligandului şi formarea oxizilor, iar la 420°C se produce cristalizarea oxidului de crom (III), cu pierderea oxigenului suprastoichiometric; pierderile de masă sînt însoţite de efecte termice endoterme (pierderi de apă), respectiv exoterme (descompunerea ligandului şi formarea oxizilor, cristalizarea Cr_2O_3); oxigenul necesar formării oxizilor din complexul polinuclear de Cr(III) şi din complexul heteronuclear de Cr(III) — Cu(II) se presupune că este luat din ligand, deoarece pierderile de masă în aer şi azot sînt egale, pe cînd la descompunerea complexului polinuclear de Cu (II) în azot (fig. 2) pierderea de masă este mai mare decît în aer, deci Cu(II) singur nu reuşeşte să ia din ligand canti-

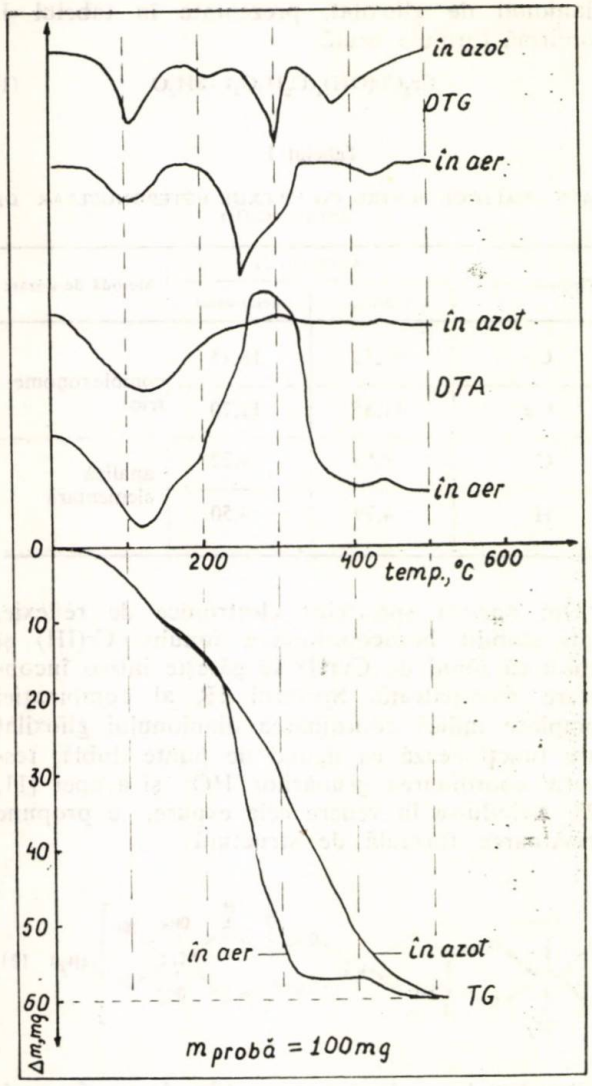


Fig. 1. Termograma descompunerii termice a complexului heteronuclear Cu(II—Cr(III).

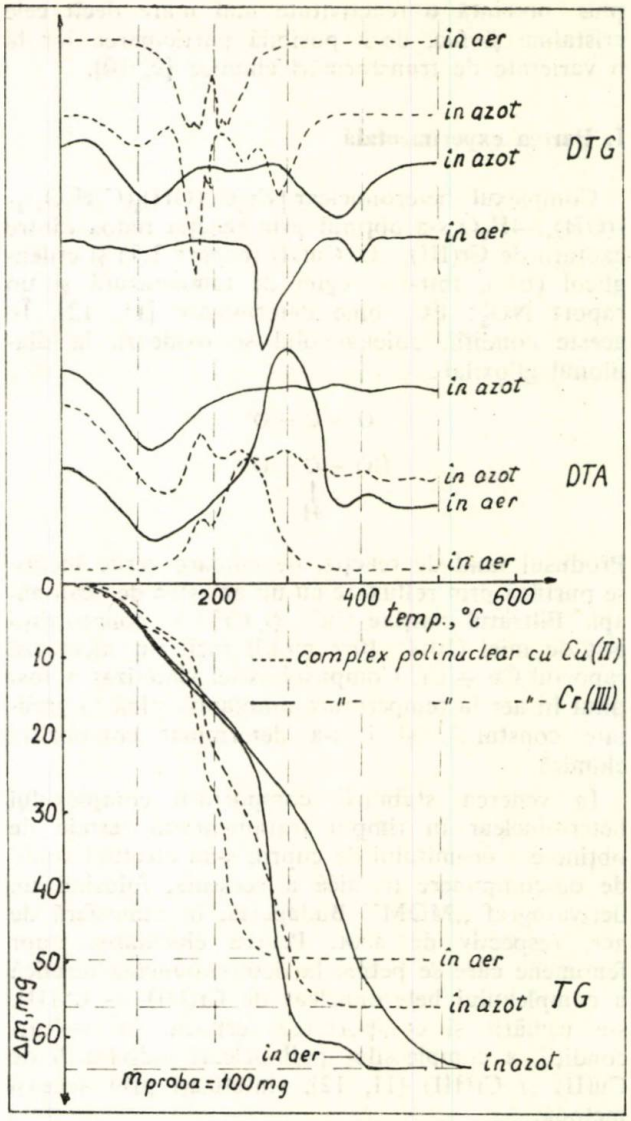


Fig. 2. Termogramele descompunerii termice a complecşilor polinucleari de Cu(II) şi Cr(III).

tatea de oxigen necesară trecerii integrale în CuO, o parte formînd Cu_2O sau chiar Cu metalic; în intervalul de temperatură 430—500°C, la descompunerea în aer nu se mai observă transformări pe nici una din curbe.

Rezultatele tratamentului termic pentru obţinerea cromitului de cupru din complexul heteronuclear Cr(III) — Cu(II) au fost urmărite prin analiza difractometrică şi sînt prezentate în figura 3. În urma descompunerii complexului la 350°C, rezultă oxizii de Cu(II) şi Cr(III) foarte slab cristalizaţi, practic amorfi. Se observă cristalizarea mai rapidă a oxidului de crom şi creşterea gradului de cristalinitate cu temperatura, la ambii oxizi. Cromitul de cupru în stare cristalină (forma tetragonală) apare la 550°C şi întreaga cantitate de probă este transformată în cromit, la tempeatura de 750°C. Odată cu apariţia cromitului de cupru scade intens.tatea liniilor oxizilor de cupru şi crom. Gradul de cristalinitate al cromitului creşte cu temperatura, în mod evident.

Din analiza conţinutului în Cu şi Cr al soluţiilor rezultate în urma atacului chimic cu soluţii de acizi (tabelul 2), reiese că proba de $CuCr_2O_4$ conţine foarte puţin CuO nereacţionat, cantităţile de Cu dizolvat fiind neglijabile, în timp ce proba de CuO, atacată în condiţiile date în tabelul 2, a fost dizolvată total, cuprul fiind regăsit în întregime în soluţie prin analiză.

Din reducerea cu hidrogen (fig. 4), conform reacţiei:

$$CuCr_2O_4 + H_2 \rightarrow Cu + Cr_2O_3 + H_2O, \qquad (3)$$

rezultă absenţa oxidului de cupru liber, acesta reducîndu-se începînd cu 320°C, în amestec cu Cr_2O_3, conform datelor din literatură [6], şi că pierderea de masă în intervalul de temperatură 450—500°C corespunde cantităţii stoichiometrice de CuO(II) din cromit.

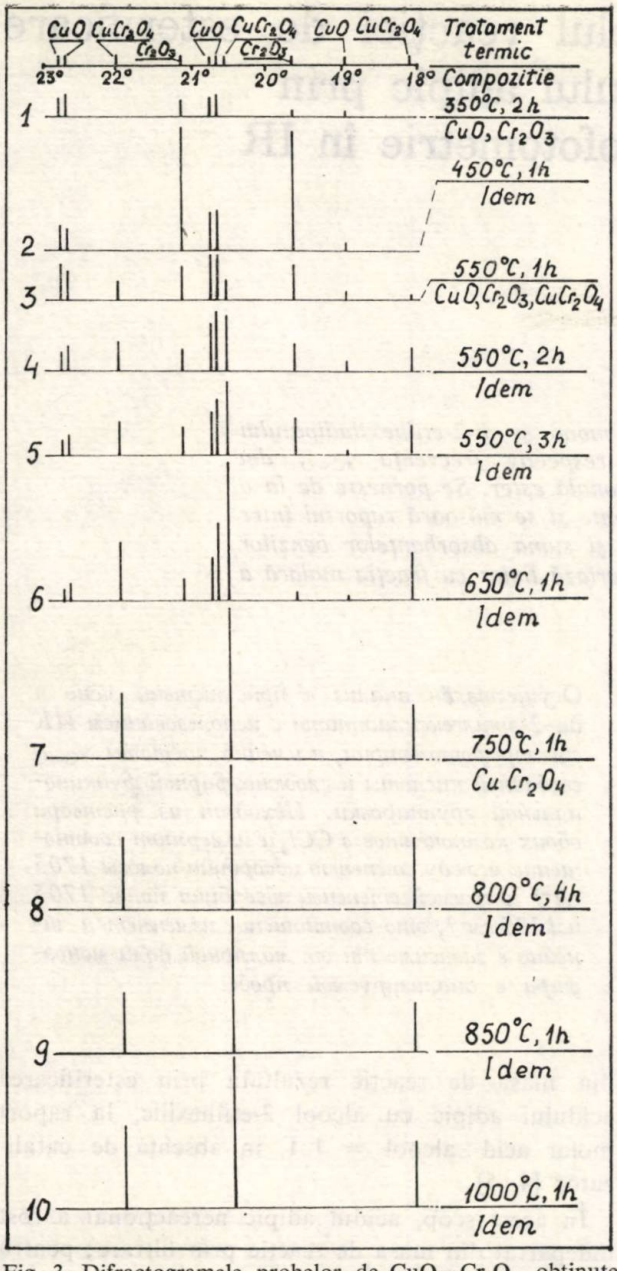


Fig. 3. Difractogramele probelor de $CuO-Cr_2O_3$, obținute prin descompunerea complexului heteronuclear Cr(III) — Cu(II), tratate în diverse condiții de temperatură — timp.

III. Concluzii

S-a pus la punct o metodă de obținere a cromitului de cupru din precursorul: complex heteronuclear al Cr(III)—Cu(II), conținînd ca ligand dianionul glioxilat.

Metoda permite obținerea cromitului de cupru pe un interval de temperatură de la 550 la 800°C, cu limita inferioară mai joasă decît indică lucrările publicate pînă în prezent [1, 3, 6, 8].

Domeniul larg de temperatură dă posibilitatea dirijării activității și selectivității catalizatorului de cromit de cupru, prin modificarea controlată a proprietăților structurale și texturale ale sistemului [1—3].

Accesibilitatea materiilor prime, simplitatea metodei de obținere și avantajele oferite de această metodă o recomandă pentru aplicarea ei industrială.

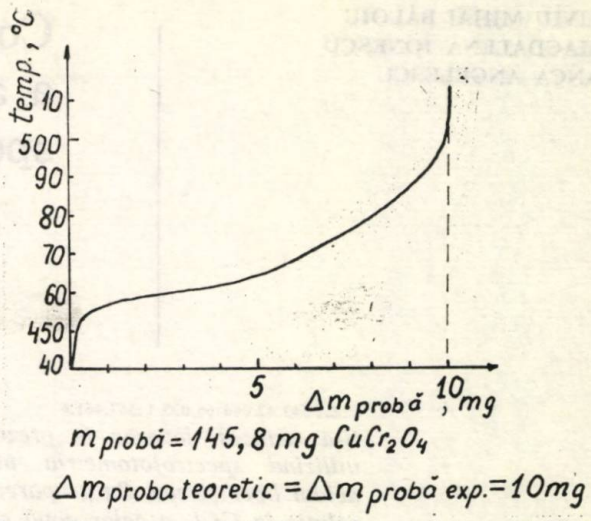


Fig. 4. Diagrama pierderii de masă a probei de $CuCr_2O_4$ la reducerea cu hidrogen.

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE Cu ȘI Cr ÎN SOLUȚIILE OBȚINUTE LA TRATAREA $CuCr_2O_4$ ȘI CuO CU SOLUȚII DE ACIZI

Probă	Soluție acidă	Temperatură de lucru, °C	Timp, min	Conținut de Cu în filtrat, mg	Conținut de Cr în filtrat, mg
$CuCr_2O_4$ calcinat la	HNO_3 2N p.a. 5 cm³	25	30	3,00	0,80
	idem	60—70	30	4,80	0,49
800°C, 4h, $m = 1$ g, $m_{Cu} = 274$	HNO_3 20% p.a. 5 cm³	60—70	30	0,75	0,60
	idem	90—100	30	0,65	1,15
	HCl 20% p.a. 5 cm³	60—70	30	0,033	s.1.
CuO, calcinat la 800°C 4h, $m = 0{,}1$g, $m_{Cu} = 79{,}8$mg	HNO_3 2N p.a. 5 cm³	60—70	15	83,1	—

Legendă: s.1. — sub limita de detecție a spectrometrului de absorbție atomică.

Bibliografie

1. IIMURA, A., INOUE, Y. și YASUMORI, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1983, p. 2 203.
2. SEVERINO, F., BRITO, J., CARIAS, O. și LAINE, J., J. Catalysis 102, 1986, p. 172.
3. BHATTI, A. S. și DOLLIMORE, D., Thermochimica Acta, 79, 1984, p. 205.
4. MACAROVICI, C. G., MACAROVICI, D., „Chimia oxizilor dubli și utilizările lor", Ed. Academiei R.S.R., București, 1975, p. 76.
5. CHARCOSSET, H., TURLIER, P. și TRAMBOUZE, Y., Compte Rendus, Acad. Sci, Paris, 254, 1962, p. 2 990.
6. POSPISIL, M. și CABICAR, J., Thermal Analysis, 1, Proceedings Fourth ICTA, Budapesta, 1974, p. 495.
7. WHIPPLE, E. și WOLD, W. J., Inorg. Nucl. Chem., 24, 1962, p. 23.
8. KOHLMULLER, R. și OMALY, J., Bulletin de la Societe Chimique de France, 11, 1968, p. 4 383.
9. MACAROVICI, C. G. și MACAROVICI, D., „Chimia oxizilor dubli și utilizărilor lor", Ed. Academiei R.S.R., București, 1975, p. 81.
10. BREZEANU. M., PATRON, L. și ANDRUH, A., „Combinații complexe polinucleare și aplicațiile lor", Ed. Academiei R.S.R., București, 1986, p. 192.
11. BREZEANU, M. BÎRZESCU, M. și ȘTEFĂNESCU, M., Microsimpozion ICECHIM, București, 1985.
12. BÎRZESCU, M., ȘTEFĂNESCU, M., ANDRUH, M. și BREZEANU, M. Conferința de chimie și inginerie chimică; București, 1987, p. 2.
13. ȘTEFĂNESCU, M., SASCA, V., ȘRIȘAN, D. și BÎRZESCU, M., Al III-lea Congres național de chimie, București, 1988.

Intrat în redacție: 8.X.1988

LIVIU MIHAI BĂLOIU
MAGDALENA IONESCU
ANCA ANGELESCU

Controlul reacţiei de esterificare a acidului adipic prin spectrofotometrie în IR

C.Z.: 543.42.066:66.095.1:547.461.6

S-a realizat dozarea în prezenţă a mono şi di-2-etilhexiladipatului utilizînd spectrofotometria în IR, respectiv frecvenţa $\nu_{C=O}$ din acidul liber şi cea din gruparea funcţională ester. Se porneşte de la o soluţie în CCl_4 a celor două componente şi se măsoară raportul între absorbanţa benzii de la 1 705 cm^{-1} şi suma absorbanţelor benzilor de la 1705 şi 1735 cm^{-1}, raport ce variază liniar cu fracţia molară a monoesterului din proba analizată.

The dosage of the mono and di-2-ethyl-hexyladipate has been done by IR spectrophotometry and by the $\nu_{C=O}$ frequency in the free acid and in the ester functional group. Starting from a CCl_4 solution of the two components the ratio of the 1705 cm^{-1} absorption band and the sum of the 1705 and 1735 cm^{-1} bands is measured. The ratio linearly varies with the molar fraction of the monostearate in the analysis sample.

Осуществлён анализ в присутствии моно и ди-2-этилгексиладипата с использованием ИК спектрофотометрии, а именно частоты $\nu_{C=O}$ свободной кислоты и сложноэфирной функциональной группировки. Исходят из раствора обоих компонентов в CCl_4 и измеряют соотношение между степенью абсорбции полосы 1705 $см^{-1}$ и суммой степеней абсорбции полос 1705 и 1735 $см^{-1}$; это соотношение изменяется линейно в зависимости от молярной доли моноэфира в анализируемой пробе.

Conform celor cunoscute din literatura de specialitate [1], esterificarea directă a acizilor dicarboxilici este o reacţie de echilibru, produsul brut rezultat în urma acesteia fiind constituit dintr-un amestec de mono- şi diester, în proporţii diferite, în funcţie de condiţiile de lucru, precum şi din cantităţi variabile de materii prime nereacţionate.

În scopul cunoaşterii proporţiei în care rezultă monoesterul şi diesterul, în anumite condiţii de reacţie date, se impune separarea acestora prin aplicarea unor metode fizico-chimice adecvate, metode care necesită parcurgerea unui număr însemnat de etape laborioase şi un timp îndelungat.

În această lucrare s-a realizat dozarea în prezenţă a mono- şi di-2-etilhexiladipatului, utilizînd spectrofotometria în IR, pornind de la ideea că frecvenţa $\nu_{C=O}$ din acidul liber diferă sensibil de cea din gruparea funcţională ester (1 705, respectiv 1 735 cm^{-1}) [2, 3].

1. Partea experimentală

Pentru studiile în IR efectuate, a fost necesară iniţial obţinerea în laborator a unor etaloane de mono- şi di-2-etilhexiladipat, care au fost separate din masa de reacţie rezultată prin esterificarea acidului adipic cu alcool 2-etilhexilic, la raport molar acid : alcool = 1:1, în absenţă de catalizator [4, 5].

În acest scop, acidul adipic nereacţionat a fost îndepărtat din masa de reacţie prin filtrare; pentru separarea monoesterului de diester, faza lichidă a fost alcalinizată cu o soluţie de hidroxid de sodiu 0,1 N. Diesterul se regăseşte în stratul organic, iar monoesterul se separă după acidularea stratului apos, urmată de extracţie cu solvent (CCl_4), care ulterior se îndepărtează prin evaporare la vid. Produsele separate au fost uscate pe Na_2SO_4 anhidru. Mono-2-etilhexiladipatul se caracterizează prin temperatură de fierbere de 167°C/1 mm Hg, $d_4^{20} = 0{,}9897$ şi $n_D^{20} = 1{,}4497$ [5], iar di-2-etilhexiladipatul, prin temperatură de fierbere de 214°C/5 mm, Hg, $d_4^{20} = 0{,}9268$ şi $n_D^{20} = 1{,}4472$ [6].

Pentru elaborarea unei metode de dozare în prezenţă a mono- şi diesterului, s-a realizat ridicarea spectrelor IR pentru produs brut, după îndepărtarea acidului adipic, pentru etaloane de mono-, respectiv diesteradipic şi pentru amestecuri sintetice de esteri.

Dr. chim. LIVIU MIHAI BĂLOIU, dr. chim. MAGDALENA IONESCU şi dr. chim. ANCA ANGELESCU, Academia de Studii Economice — Bucureşti. Facultatea de Economia Industriei şi Agriculturii.

2. Rezultate și discuții

Spectrele IR ale amestecurilor de mono- și di-2-etilhexiladipat rezultate din sinteze, după separarea materiilor prime nereacționate, prezintă în domeniul 1 650—1 750 cm^{-1} o bandă puternică, lată și unică în cloroform și o bandă scindată în tetraclorură de carbon (fig. 1). Cele două maxime care apar în spectrul soluției de tetraclorură de carbon corespund frecvențelor de 1 705 și 1 735 cm^{-1}, atribuibile carbonilului acid, respectiv esteric.

Solventul $CHCl_3$ ar fi prezentat avantajul că el nu prezintă nici o bandă în domeniul interesant pentru autori, în timp ce CCl_4 prezintă o bandă relativ puternică la 1 715 cm^{-1}, care, pentru a nu interfera, trebuie compensată utilizînd în martor o cuvă de grosime riguros egală. Deoarece, însă, în $CHCl_3$ cele două benzi nu sînt rezolvate, s-a lucrat în CCl_4.

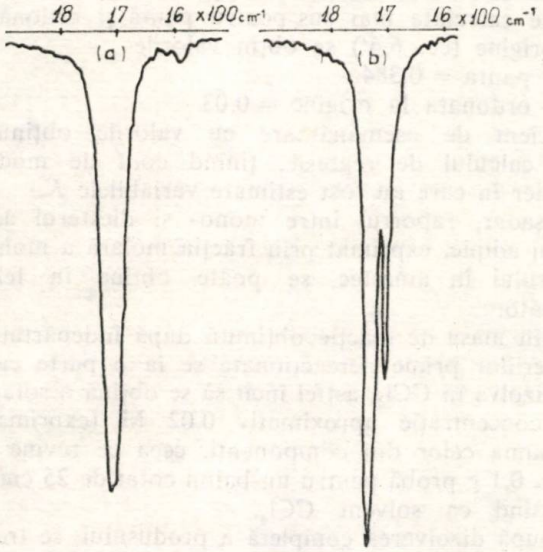


Fig. 1. Spectrul IR în domeniul 1 900—1 500 cm^{-1} pentru o soluție a unui amestec conținînd 50% mono- și 50% diester în cuvă de 0,226 mm, cu solvent în martor: a) în $CHCl_3$; b) în CCl_4.

Pentru a găsi legea de variație a absorbanței benzilor în funcție de raportul monoester:diester, s-au preparat mai multe amestecuri din cele două soluții-etalon, astfel încît molaritatea totală a soluției rezultate să rămînă 0,02. Absorbanțele au fost măsurate grafic, în funcție de o linie de bază trasată orizontal, prelungind porțiunea orizontală existentă între 1 950 și 1 800 cm^{-1}.

Rezultatele cîtorva probe caracteristice sînt date în tabelul 1.

Prezentarea rapoartelor între absorbanțele benzilor caracteristice se justifică prin aceea că autorii au urmărit o metodă care să dea tocmai raportul între cele două componente.

Reprezentarea grafică a ultimelor două linii din tabel, în funcție de fracția molară a monoesterului, este prezentată în figura 2. Alura celor două funcții reprezentate în figură se poate explica pornind de la legea Lambert-Beer.

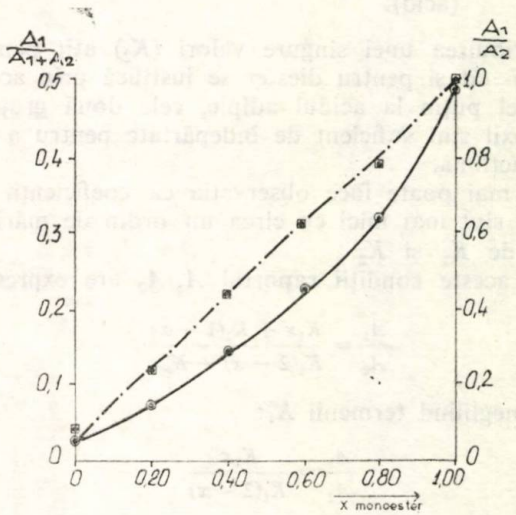


Fig. 2. Reprezentarea funcțiilor „raport absorbanțe = f(X Monoester)

1 — (cercuri + linie plină) — pentru raportul A_{1705}/A_{1735}; *2* — (pătrate + linie întreruptă) — pentru raportul $A_{1705}/(A_{1705} + A_{1735})$.

Tabelul 1

ABSORBANȚELE AMESTECURILOR-ETALON

Nr.	1	2	3	4	5	6
X_M	1	0	0,2	0,4	0,6	0,8
X_D	0	1	0,8	0,6	0,4	0,2
A_{1705}	0,1885	0,017	0,044	0,081	0,114	0,143
A_{1735}	0,193	0,338	0,309	0,281	0,252	0,224
$\frac{A_{1705}}{A_{1735}}$	0,975	0,0503	0,1422	0,2879	0,4527	0,638
$\frac{A_{1705}}{(A_{1705} + A_{1735})}$	0,494	0,0479	0,1245	0,2235	0,3114	0,390

X_M — fracția molară a monoesterului.
X_D — fracția molară a diesterului.

– la 1 705 cm^{-1}: $A_1 = K_1 x + K_1'(1 - x)$ (1)

unde:

A_1 este absorbanţa (la 1705 cm^{-1});
K_1 — coeficientul de absorbanţă al benzii $\nu_{C=O}$ (acid);
K_1' — coeficientul de absorbanţă al bazei (în dreptul frecvenţei de 1705 cm^{-1}) benzii $\nu_{C=O}$ (ester);
x — fracţia molară a monoesterului.

– la 1 735 cm^{-1}: $A_2 = K_2 x + 2K_2(1 - x) + K_2' x$

$$A_2 = K_2(2 - x) + K_2' x \quad (2)$$

unde:

A_2 este absorbanţa la 1 735 cm^{-1};
K_2 — coeficientul de absorbanţă al benzii $\nu_{c=0}$ (ester);
K_2' — coeficientul de absorbanţă (în dreptul frecvenţei 1 735 cm^{-1}) al benzii $\nu_{e=0}$ (acid).

Atribuirea unei singure valori (K_2) atît pentru mono- cît şi pentru diester se justifică prin aceea că, cel puţin la acidul adipic, cele două grupări carboxil sînt suficient de îndepărtate pentru a nu interacţiona.

Se mai poate face observaţia că coeficienţii K_1' şi K_2' sînt mai mici cu circa un ordin de mărime faţă de K_1 şi K_2.

În aceste condiţii raportul A_1/A_2 are expresia:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{K_1 x + K_1(1 - x)}{K_2(2 - x) + K_2' x} \quad (3)$$

sau, neglijînd termenii K_i':

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{K_1 x}{K_2(2 - x)} \quad (3')$$

care este ecuaţia unei conice în concordanţă cu reprezentarea grafică obţinută de autorii acestui studiu.

Raportul $A_1/(A_1 + A_2)$ se exprimă prin ecuaţia:

$$\frac{A_1}{A_1 + A_2} = \frac{K_1 x + K_1'(1 - x)}{2K_2 + K_1' + x(K_1 - K_1' - K_2 + K_2')} \quad (4)$$

în care, dacă se consideră termenul:

$$K_1 - K_2 + K_2' - K_1' = 0 \quad (4')$$

(ceea ce se justifică în bună măsură pornind de la datele experimentale), se obţine:

$$\frac{A_1}{A_1 + A_2} = \frac{K_1 x + K_1'(1 - x)}{2K_2 + K_1'} = \frac{K_1' + x(K_1 - K_1')}{2K_2 + K_1'} \quad (5)$$

care este ecuaţia unei drepte cu panta:

$$(K_1 - K_1')/(2K_2 + K_2') \quad (6)$$

cu ordonată la origine:

$$K_1/(2K_2 + K_2') \quad (6')$$

ceea ce, de asemenea, concordă cu reprezentarea grafică obţinută.

Calculînd ecuaţia dreptei, prin metoda celor mai mici pătrate, se ajunge la:

$$Y = 0{,}0427 + 0{,}445x \quad (7)$$

(unde $Y = A_1/(A_1 + A_2)$ iar x = fracţia molară a monoesterului)

Abaterea-medie standard a funcţiei de regresie este de 0,00716, ceea ce corespunde la o eroare a determinărilor de circa 1%.

Pornind de la primele două coloane ale tabelului 1, care corespund mono- şi diesterului pur, se pot aproxima:

$K_1' = 0{,}017$

$K_2 = 0{,}169$ (din 0,338 : 2)

$K_2' = 0{,}017$ (prin similitudine)

$K_1 = 0{,}1885 - 0{,}017 = 0{,}171$

Pornind de la aceste valori şi de la valorile teoretice calculate mai sus pentru pantă şi ordonată la origine (ec. 6,6') se obţin valorile:

— panta = 0,384
— ordonata la origine = 0,03

suficient de asemănătoare cu valorile obţinute din calculul de regresie, ţinînd cont de modul grosier în care au fost estimate variabilele K.

Aşadar, raportul între mono- şi diesterul acidului adipic, exprimat prin fracţia molară a monoesterului în amestec, se poate obţine în felul următor:

Din masa de reacţie obţinută după îndepărtarea materiilor prime nereacţionate se ia o parte care se dizolvă în CCl_4, astfel încît să se obţină o soluţie de concentraţie aproximativ 0,02 M (exprimată în suma celor doi componenţi, ceea ce revine la circa 0,1 g probă pentru un balon cotat de 25 cm^2), folosind ca solvent CCl_4.

După dizolvarea completă a produsului, se trece soluţia într-o cuvă cu grosimea de 0,12—0,15 mm şi se înregistrează spectrul IR în domeniul 2 000—1 600 cm^{-1}, introducînd în fascicolul-martor o cuvă cu CCl_4, de grosime riguros egală cu cea conţinînd proba.

Se măsoară absorbanţele la 1 705 şi 1 735 cm^{-1} utilizînd ca linie de bază dreapta orizontală trasă în prelungirea înregistrării din zona 2 000—1 800 cm^{-1} şi se calculează fracţia molară a monoesterului folosind ecuaţiile:

$$x = (y - 0{,}0427)/0{,}445 \quad (8)$$

$$Y = A_{1705}/(A_{1705} + A_{1735}) \quad (8')$$

O observaţie importantă porneşte de la faptul că în ecuaţiile (1) şi (2) cu K_i s-au notat, de fapt:

$$K_i = \varepsilon_i \cdot L$$

unde:

ε_i este coeficientul de absorbanţă molară;
L — lungimea cuvei.

Cum însă ecuaţiile (6) şi (6') sînt omogene în K, rezultă că valorile lor sînt independente de L, cu alte cuvinte ecuaţiile (7) şi (8) îşi menţin vala-

bilitatea pentru orice grosime de cuvă. Grosimea de 0,1—0,15 mm recomandată de autori se justifică prin faptul că se obţin astfel valori ale absorbanţelor comod de măsurat (transmisiile procentuale corespund la valori de 40—60 în dreptul maximelor de absorbţie).

Metoda nu a fost testată pe alte clase de esteri. Este probabil, însă, că structura alcoolului nu influenţează sensibil, iar în ceea ce priveşte acidul, valorile lui ε publicate în literatură (7) sînt practic identice pentru mai mulţi esteri, între care cei ce derivă de la acid sebacic şi adipic. Extinderea metodei trebuie, însă, făcută cu prudenţă, în special pe măsura apropierii una de alta a celor două funcţiuni acid.

3. Concluzii

S-a găsit o corelaţie liniară între fracţia molară a mono- şi diesterului acidului adipic cu alcool 2-etilhexilic, pe de o parte, şi absorbanţele soluţiei în CCl_4 a amestecului la frecvenţele 1 705 şi 1 735 cm^{-1}, măsurate cu ajutorul unei perechi de cuve cu grosime riguros identică, pe de altă parte.

Ecuaţia de regresie, care dă fracţia molară:

$$x = f(A_{1705}/(A_{1705} + A_{1735}))$$

are aceiaşi coeficienţi indiferent de concentraţia soluţiei în CCl_3 şi de grosimea cuvelor.

Înlocuirea CCl_4 cu $CHCl_3$ nu este posibilă, întrucît în $CHCl_3$ cele două benzi de absorbţie nu sînt rezolvate. Extinderea metodei pe alte clase de diesteri nu a fost studiată.

Bibliografie

1. FREIDLIN, G. N. „Alifaticeskie dicarbonovîie kislotî". Izdatelistvo Himia, Moscova, 1978, p. 178.
2. AVRAM, M. şi MATEESCU, G., „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.
3. BALABAN, A. T., BANCIU, M. şi POGANY, I., „Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică". Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
4. KOMAROV, N. V. şi KOTLEAREVSKI, I. L. Zh. Prikl. Khim., 32, 1959, p. 2 826.
5. FREIDLIN, G. N. şi JENODAROVA, S. M. Zh. Obs. Khim., 32, 1962, p. 792
6. * * * The Condensed Chemical Dictionary, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1965.
7. KENJI KURATANI, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 1958, p. 586.

Intrat în redacţie: 25.VII.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A DERIVAŢILOR MIXT HALOGENAŢI AI ETANULUI

Brevet R.S.R. nr. 96790

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea hidrocarburilor clorofluorurate în bază lichidă.

Procedeul conform invenţiei constă în utilizarea unui catalizator de $SbF_5-SbCl_5-SbF_3-SbCl_3$, cu maximum 5% Sb^{3+} şi maximum 7% F^-, prin dizolvarea catalizatorului în produse recirculate, inferior fluorurate la o concentraţie de maximum 50% şi efectuarea reacţiei la temperatura de 100—150°C şi presiunea de 35—40 at.

Invenţia prezintă avantajul că se obţin conversii ridicate prin prelungirea perioadei de activitate ridicată a acestuia.

Cerere de brevet nr. 125933
Data înregistrării: 18.12.86
Data publicării: 29.06.89
Int. Cl.[4]: CO7C17/24
Titular: Institutul de Cercetări şi Proiectări Produse Auxiliare Organice, Mediaş, judeţul Sibiu

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIDULUI TRICLORACETIC

Brevet R.S.R. nr. 96796

Procedeul conform invenţiei se referă la obţinerea acidului tricloracetic, prin clorurarea catalitică a acidului monocloracetic la temperaturi cuprinse între 115—140°C. Se foloseşte un debit de clor cuprins între 0,02—0,04 kg/kg acid monocloracetic/h şi 1—2% catalizator constînd din sulf fin măcinat sau anhidridă acetică, temperatura se menţine la 115—125°C timp de 20—35 h, apoi se ridică la 135—140°C, produsul brut, obţinut la clorurare, se distilă la temperatura cuprinsă între 90 şi 130°C, la o presiune remanentă de 5—20 mm Hg.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:
— instalaţia folosită este simplă;
— se obţine un produs de calitate superioară, cu concentraţie mare în acid tricloracetic;
— procedeul permite recuperarea HCl.

Cerere de brevet nr. 127818
Data înregistrării: 11.04.87
Data publicării: 21.03.89
Int. Cl.[4]: CO7C53/16
Titular: Combinatul Petrochimic, Borzeşti

CONSTANTIN MĂRUȚOIU
COSTEL SÂRBU
PETRU BODOGA

Caracterizarea pulberii de alumină R pentru cromatografia pe strat subțire

C.Z.: 543.544

În lucrare, se prezintă caracteristicile fizico-chimice și comportarea cromatografică a pulberii de alumină R, comparativ cu alumina Merck, utilizată ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire.

The paper presents the physical-chemical characteristics and the chromatographical behaviour of the R alumina powder as compared to the Merck alumina used as a stationary phase in the thin layer chromatography.

В работе представлены физико-химические характеристики и хроматографическое поведение порошкообразного оксида алюминия R по сравнению с оксидом алюминия фирмы, Мерк, используемым в качестве стационарной фазы при тонкослойной хроматографии.

Alumina este unul dintre cei mai folosiți adsorbanți în cromatografie. Comportarea oxidului de aluminiu ca adsorbant în cromatografia pe strat subțire a fost studiată pentru început de Hermanek și colab. [1—3], Snyder [4], Halpaap și Reich [5], Brockmann și Schrodder [6], Stahl [7] și alții.

Alumina utilizată în cromatografie conține drept componentă principală, γ-alumină, alături de alte forme cristaline. Studii sistematice privind structura γ-aluminei a efectuat Lippens [8], care descrie structura γ-aluminei ca o matrice de spinel deformată și puternic dezordonată. Apa conținută de alumina obișnuită se află, fie sub formă de grupe hidroxil superficiale, fie ca apă adsorbită. Adăugarea apei la suprafața uscată a aluminei și la temperaturi joase produce un strat monomolecular de apă chemosorbită. Prin încălzire la 800°C sau la temperaturi mai ridicate, se îndepărtează, în principiu, toate grupările hidroxil superficiale.

Cinci tipuri de grupe hidroxil superficiale au putut fi detectate spectroscopic. Trei din aceste tipuri de hidroxil rămîn și la temperaturi mai înalte și fiecare descrește în concentrație, cu creșterea temperaturii de activare. Peri [9] a postulat că aceste tipuri de grupe hidroxil diferă în raport cu numărul de vecini, de ioni oxidici (0 la 4). Aluminele cromatografice, în general, conțin un număr ridicat de grupări hidroxil superficiale.

Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Dr. chim. COSTEL SÂRBU, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Dr. ing. PETRU BODOGA, Institutul de Cercetări și Inginerie Tehnologică — București.

Alumina utilizată în cromatografie a fost obținută prin deshidratarea precipitatului de hidroxid de aluminiu de puritate pentru analiză, la temperaturi sub 700°C, la care se obține un amestec de γ-alumină (γ-Al_2O_3) și alumină monohidratată ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) [10].

Metodele de obținere a precipitatului de hidroxid de aluminiu sînt foarte diferite, în funcție de proprietățile dorite ale produsului final. Astfel, obținerea unei alumine cristaline, utilizată la adsorbția gazelor și ca suport catalitic, se bazează pe încălzirea unei soluții de sare de aluminiu, într-un exces de acid formic, la 98,8—202°C, în prezența unui ulei hidrocarbonic. Alumina astfel obținută se izolează prin filtrare, se spală la liber de ulei cu solvenți organici, după care se calcinează la 593°C [11]. Produsul obținut are suprafața specifică cuprinsă între 81 și 216 m^2/g.

Un alt procedeu de obținere a aluminei alcaline utilizate în adsorbția gazelor constă în precipitarea lentă a hidroxidului de aluminiu cu un carbonat alcalin. Precipitatul obținut se activează o oră la 315°C, obținîndu-se un produs cristalin cu capacitate de adsorbție ridicată [12].

Alături de procedeele chimice de obținere a hidroxidului de aluminiu, s-a utilizat și procedeul electrochimic, care constă în oxidarea anodică a aluminiului metalic. Hidroxidul de aluminiu obținut a fost supus unui tratament termic adecvat [13].

S-a elaborat un procedeu de obținere a pulberii de alumină pentru cromatografia pe strat subțire [14]. Acest procedeu constă în calcinarea hidroxidului de aluminiu tehnic, la 350—400°C, timp de 4 ore, urmată de fierberea într-un reactor cu acid clorhidric 6 N, sub agitare continuă, timp de 8 ore.

Alumina, astfel tratată, se spală la liber de $FeCl_3$ şi clor ($pH = 5$), după care se sortează prin sedimentare în două fracţiuni pentru un timp de sedimentare de 30 s. În acest mod, se obţin două fracţiuni, una pentru coloană, respectiv, fracţiunea sedimentată, care are diametrul mediu al granulelor mai mare de 40 μm, iar alta, respectiv, fracţiunea rămasă în suspensie, care va sedimenta după decantare, avînd diametrul mediu al granulelor sub 40 μm. Fracţiunile obţinute se usucă la 130°C timp de 4 ore în etuvă, după care fracţiunea pentru coloană se activează în cuptor la 500—550°C. În acest mod, s-a obţinut alumina acidă ($pH = 5,5$) pentru coloană. Alumina acidă ($pH = 5,5$) pentru strat subţire, după uscare, se macină în moară cu bile timp de 10 ore, după care se activează ca şi alumina pentru coloană. Alumina cromatografică neutră ($pH = 7—7,5$) se obţine din alumină acidă neactivată. În acest scop, se realizează o suspensie 10% Al_2O_3 în NaOH 1 N ($pH = 7—7,5$), după care se activează ca şi alumina acidă.

Pentru a caracteriza pulberea de alumină neutră s-a făcut un studiu comparativ privind compoziţia chimică, granulometria, gradul de alb, suprafaţa specifică şi comportarea cromatografică comparată cu pulberea de alumină Merck, utilizată în cromatografia pe strat subţire.

I. Partea experimentală

1. *Compoziţia chimică.* Analiza chimică s-a făcut prin dezagregarea acidă a unei probe de alumină într-o bombă de teflon, iar soluţiile obţinute au fost analizate prin spectroscopie de absorbţie atomică (Pey Unicam SP-192). Rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ A ALUMINEI CROMATOGRAFICE R ŞI MERCK

Elemente	Alumină R, %	Alumină Merck, %
Na, K	0,029	0,33
Ti	0,0054	0,164
Ca	0,0052	0,0050
Mg	0,00069	0,00088
Cu	0,00038	0,0004
Ni	sub 0,0001	sub 0,0001
Fe	sub 0,0001	sub 0,0001

2. *Distribuţia granulometrică.* Măsurătorile privind distribuţia granulometrică au fost efectuate cu ajutorul unui aparat de tipul „Colter Country model ZB". Ca mediu de dispersie a pulberii de alumină, s-a utilizat apa distilată.

3. *Gradul de alb.* Determinarea gradului de alb s-a făcut cu un leucometru de tip „Specord 2V" folosind ca etalon o placă de MgO cu gradul de alb 97%, pentru $\lambda = 502$ nm.

4. *Determinări de suprafaţă specifică.* Suprafaţa specifică a aluminei R şi Merck, utilizată în cromatografia pe strat subţire, a fost determinată cu ajutorul metodei BET, prin adsorbţie de kripton la temperatura azotului lichid.

5. *Separări cromatografice.* Testarea aluminei R ca fază staţionară în cromatografia pe strat subţire s-a realizat prin separarea unui amestec-test de coloranţi lipofili (Merck) comparativ cu alumina Merck.

Plăcile au fost preparate prin omogenizarea, într-o moară cu bile, a 100 g alumină cu 200 ml soluţie de amidon-carboximetilceluloză 1:2 (%) timp de 5 min, după care pasta obţinută a fost depusă pe plăci de sticlă în grosime de 0,3 mm [15].

Probele au fost aplicate cu o micropipetă Brand, în volume de 5 μl/spot. Plăcile au fost developate în cameră N cromatografică nesaturată, utilizîndu-se, ca fază mobilă, benzen.

II. Rezultate şi discuţii

Din examinarea datelor din tabelul 1, se constată că valorile concentraţiilor impurităţilor din alumina românească (R) sînt comparabile cu cele din alumina Merck.

Rezultatele privind distribuţia granulometrică a aluminelor cromatografice sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

REPARTIŢIA GRANULOMETRICĂ PE INTERVALE DE DIMENSIUNI A PARTICULELOR, DIN CELE DOUĂ PROBE DE ALUMINĂ, %

Denumirea probei	Peste 40 μm	Între 40—20 μm	Între 20—10 μm	Între 10—5 μm	Între 5—2 μm	Sub 2 μm
Alumină Merck	2,68	28,20	37,79	19,16	9,36	2,81
Alumină R	6,70	37,20	26,40	17,10	9,64	2,96

Din acest tabel, se observă că cele două sorturi de alumină au aproximativ aceeaşi distribuţie granulometrică, cu singura deosebire că maximul distribuţiei la alumina Merck este în intervalul 20—10 μm, iar la cea de tip R, în intervalul 40—20 μm, fapt ce determină o viteză de migrare mai mare pe alumina R.

În tabelul 3 sînt redate rezultatele referitoare la suprafaţa specifică şi gradul de alb. Din examinarea datelor din tabelul 3, se constată că alu-

Tabelul 3

VALORILE SUPRAFEŢEI SPECIFICE ŞI ALE GRADULUI DE ALB ALE PULBERII DE ALUMINĂ PENTRU CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBŢIRE

Probă	Suprafaţa specifică, m^2/g	Gradul de alb, %
Alumină R	145,7	91,70
Alumină Merck	60,6	87,70

mina R are un grad de alb mai mare decît alumina Merck, ceea ce constituie un avantaj în procesul de detecție. În ceea ce privește suprafața specifică, se constată o diferență semnificativă; cu toate acestea, comportarea cromatografică este asemănătoare, așa cum se observă în tabelul 4.

Tabelul 4

VALORILE hR_f ALE UNOR COLORANȚI SEPARAȚI PE PLĂCI CU ALUMINĂ R ȘI ALUMINĂ MERCK

Nr. crt.	Compusul studiat	Faza mobilă: benzen	
		alumină Merck	alumină R
1	Albastru de indofenol	91	92
2	Roșu de Sudan	80	81
3	4-Dimetilaminoazobenzen	64	66

În concluzie, din analiza datelor, rezultă că alumina R prezintă caracteristici corespunzătoare pentru a putea fi utilizată ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire.

Bibliografie

1. HERMANEK, S., SCHWARZ, V. și CEKAN, Z., Pharmazie, **16**, 1961, p. 566.
2. HERMANEK, S., SCHWARZ, V. și CEKAN, Z., Coll. Czech. Chem. Commun. **28**, 1963, p. 2 031.
3. HERMANEK, S., SCHWARZ, V. și CEKAN, Z., Coll. Czech. Chem. Commun, **26**, 1961, p. 3170.
4. SNYDER, L. R., J. Chromatogr., **8**, 1962, p. 178.
5. HALPAAP, H. și REICH, W., J. Chromatogr. **33**, 1968, p. 70.
6. BROCKMANN, H. și SCHRODDER, H., Chem. Ber., **74**, 1941, p. 73.
7. STAHL, E., „Dünnschicht-Chromatographie", ed. II, Heidelberg, Springer-Verlag, 1967.
8. LIPPENS, B. C., „Thesis", Uniniv. Delft, 1961.
9. PERI, J. B., J. Phys. Chem, **69**, 1965, p. 220.
10. DUPONT, G., DULON, R. și VILKERS, M., Bull. Soc. Chim. France, 1948, p. 785.
11. NIGHTINGOLE, R. E., Brevet Anglia, nr. 1269273, 1972; Chem. Abstr., **77**, 1972, 37146 t.
12. PILATO, J., Brevet Franța, nr. 1573360, 1970; Chem. Abstr. **72**, 1970, 45581 t.
13. PRZYLUSKI, J. și KAZIMIERZ, M., Przem. Chem., **49**, 1970, p. 585; Chem. Abstr., **74**, 1971, 15121 s.
14. LITEANU, C., GOCAN, S., MĂRUȚOIU, C. și NAGHIU, N., Brevet R.S.R., nr. 71646, 1979.
15. MĂRUȚOIU, C., LITEANU, C. și GOCAN, S., Brevet R.S.R., nr. 68784, 1978.

Intrat în redacție: 9.IX.1988

brevete

PROCEDEU ȘI REACTOR PENTRU OBȚINEREA CLORURII DE TIONIL

Brevet R.S.R. nr. 96333

Procedeul conform invenției constă în obținerea clorurii de tionil prin reacția monoclorurii de sulf cu bioxid de sulf și clor într-un reactor cu cărbune activ, la temperaturi cuprinse între 150—260°C, de preferință 220—240°C, condensarea clorurii de tionil brute și recircularea gazelor rezultate din reacție. Monoclorura de sulf lichidă este alimentată în proces sub formă atomizată sub acțiunea presiunii bioxidului de sulf și clorului.

Reactorul pentru obținerea clorurii de tionil este constituit dintr-un atomizor și o coloană de reacție prevăzută cu încălzire și umplutură cu cărbune activ.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se poate folosi flux continuu sau discontinuu;

— se obține o creștere a gradului de conversie a materiilor prime;

— toate produsele secundare sînt recirculate în proces;

— se utilizează o instalație simplă ușor de exploatat.

Cerere de brevet nr. 125705 Int. Cl.[4]: CO1B17/45
Data înregistrării: 04.12.86 Titular: Centrul de Cercetări,
Data publicării: 05.04.89 Rîmnicu-Vîlcea.

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI LIANT PENTRU TEXTILE NEȚESUTE

Brevet R.S.R. nr. 96758

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui liant acrilic autoreticulabil utilizat la consolidarea chimică a textilelor nețesute, destinate chimizării în industria confecțiilor.

Conform procedeului descris, se supune copolimerizării semicontinue în emulsie un amestec de monomeri, constituit din 40—80% acrilat de etil, 42—12% acrilat de butil, 15—5% acrilonitril, 0—3% acid acrilic și 0—3% N-metilolacrilamidă.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se obține un liant stabil din punct de vedere chimic și care dă un film moale și cu o solubilitate mică în solvenți organici;

— textilele nețesute, ce se obțin cu liantul conform invenției, au un tușeu moale și plăcut și rezistență bună la spălări chimice repetate.

Cerere de brevet nr. 125792 Solicitant: Institutul de Cer-
Data înregistrării: 11.12.86 cetări Produse Auxiliare Or-
Data publicării: 10.04.89 ganice, Mediaș, județul Sibiu.
Int. Cl.[4]: CO8F220/16; Titular: Întreprinderea Chimi-
DO4H1/58 că, Rîșnov, județul Brașov.

SERGIU POPOIU
TEODORA MAZĂRE
FLORICA BLIDIŞEL
BĂLAŞA TOMI

Separarea şi purificarea reniului din soluţii acide de sulfat de aluminiu

C.Z.: 546.719.05

Lucrarea prezintă rezultatele obţinute atît la separarea reniului din soluţii sulfurice de sulfat de aluminiu prin schimb ionic, cît şi la purificarea avansată a acestuia prin precipitare la sulfură de reniu (Re_2S_7). Se discută critic condiţiile de lucru în vederea separării reniului cu pierderi cît mai mici posibil şi se compară puritatea reniului separat şi purificat cu aceea a etalonului. De asemenea, se arată randamentele de separare a reniului prin schimb ionic şi randamentele de precipitare a reniului ca sulfură de reniu în faza de purificare a acestuia.

The paper presents the results obtained both at the sparation of the rhenium from aluminium sulphate solutions by ionic exchange and at its enhanced purification by precipitation to rhenium sulphide (Re_2S_7). The working conditions are discussed aiming at the separation of the rhenium with reduced losses the purity of the separated and purified rhenium being compared to that of the standard. The rhenium separation yields by ionic exchange and the precipitation yields of the rhenium as rhenium sulphide in the purification phase are also presented.

В работе описаны результаты, полученные как при выделении рения из сернокислых растворов сульфата алюминия путём ионообмена, так и при его очистке до высокой степени чистоты путём осаждения в виде сульфида рения (Re_2S_7). Критически обсуждаются условия работы с целью выделения рения с минимально возможными потерями и сравнивается чистота выделенного и очищенного рения с эталоном. Указаны также выход выделения рения ионообменом и выходы, получаемые при осаждении рения в виде сульфида на стадии его очистки.

Dezvoltarea şi perfecţionarea proceselor catalitice de reformare în vederea obţinerii de carburanţi superiori sau de materii prime pentru petrochimie au impus utilizarea unor catalizatori perfecţionaţi de tip platină—reniu, cu sau fără alţi componenţi promotori, pe suport de alumină [1, 2]. Concentraţia platinei şi a reniului în catalizatorii menţionaţi este, în practică, sub 1%.

Fiind în discuţie metale deficitare — platină şi reniu —, cu o valoare economică foarte mare, sînt absolut obligatorii recuperarea şi refolosirea acestora. Platina şi reniul recuperate trebuie să fie de înaltă puritate. Din acest motiv, după procesul laborios de recuperare, se aplică o tehnologie specială de purificare.

În cazul catalizatorilor de tip platină—reniu, cu sau fără alţi componenţi promotori, pe suport de alumină, există posibilitatea folosirii unor procedee unice de recuperare atît a platinei, cît şi a reniului.

În principiu, metodele cunoscute de recuperare a platinei şi reniului sînt orientate în direcţia solubilizării suportului cu acid sulfuric sau hidroxid de sodiu, obţinîndu-se un reziduu care conţine platina şi o soluţie de sulfat de aluminiu sau aluminat de sodiu, în care se regăseşte integral reniul. Reziduul de platină se prelucrează mai departe prin metodele cunoscute de solubilizare şi precipitare [3—5], iar soluţia de sulfat de aluminiu sau aluminat de sodiu se foloseşte la recuperarea reniului [6].

Pentru separarea reniului din soluţia de sulfat de aluminiu nu există un material documentar bogat. Procedeele menţionate în literatura de specialitate sînt dirijate, în general, în următoarele direcţii:

a. Schimbul ionic [7—11]. Pentru reţinerea reniului din soluţie se utilizează anionit puternic bazic, după care se face eluţia acestuia cu acid clorhidric, acid percloric etc., la cald (pînă la 100°C) sau la temperatura camerei. În continuare, urmează purificarea reniului prin precipitarea acestuia ca perrenat de potasiu sau sodiu, sau amoniu şi, după recristalizarea acestora, transformarea lor la cald în acid perrenic pur.

b. Extracţia lichid—lichid cu alcool izoamilic sau amine, în mai multe etape, după care, prin extra-

Dr. ing. SERGIU POPOIU, chim. TEODORA MAZĂRE, chim. FLORICA BLIDIŞEL şi chim. BĂLAŞA TOMI, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti.

gere cu amoniac, carbonat de amoniu, acid azotic etc., se recuperează reniul [12, 13].

c. Precipitarea directă a reniului din soluţie ca sulfură de reniu (Re_2S_7) cu hidrogen sulfurat, sulfură de sodiu, tiouree etc. [14, 15].

În această lucrare se prezintă unele aspecte privind separarea reniului din soluţii sulfurice de sulfat de aluminiu, prin schimb ionic, şi nivelul de puritate a reniului separat după purificarea acestuia prin precipitare la sulfură de reniu (Re_2S_7).

I. Partea experimentală

Ca mod de lucru s-a procedat după cum urmează: soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu, obţinută după dezagregarea acidă a catalizatorului uzat de tip Pt—Re/Al_2O_3, conţinînd în totalitate reniul din acesta, a fost trecută peste trei răşini anionice puternic bazice, Vionit AT 1 (cu structură gel), Vionit AT-14 şi Vionit AT-21 (cu structură macroporoasă), fiecare aduse în forma activă R—Cl. După reţinerea reniului din soluţie, răşina a fost spălată cu apă demineralizată şi, în final, s-a făcut eluţia acestuia, fie cu HCl7M sau acid percloric 1M sau 3M [$HClO_4$1M(3M)], fie cu amestec de HCl7M sau $HClO_2$1M (3M) şi alcool etilic 80%, respectiv $HClO_4$1M şi acetonă 99% [6].

Purificarea avansată a reniului separat s-a realizat, după eliminarea alcolului etilic, prin precipitarea acestuia la sulfură de reniu (Re_2S_7) cu hidrogen sulfurat. Precipitarea a avut loc la $pH < 1$, sub agitare şi la ~40°C. Sulfura de reniu obţinută a fost separată de soluţia-mumă prin filtrare, a fost spălată pe filtru cu apă demineralizată caldă (~40°C) şi, în final, uscată 5 h la 80°C [6].

Au fost luate în lucru două soluţii sulfurice de sulfat de aluminiu, cu următoarele compoziţii chimice: (I) Re = 0,0121% gr. H_2SO_4 = 8,53% gr. şi $Al_2(SO_4)_3$ = 13,4% gr., respectiv (II) cu 0,0113% gr. Re; 8,8% gr. H_2SO_4 şi 12,8% gr. $Al_2(SO_4)_3$, fiecare fiind prelucrate prin schimb ionic.

Atît materiile prime şi produsele obţinute în diferite faze ale procesului, cît şi produsul finit au fost analizate din punctul de vedere al conţinutului în reniu şi al purităţii.

Dozarea reniului a fost făcută spectrofotometric, iar conţinutul în impurităţi metalice a fost determinat prin spectroscopie în UV.

Conţinutul în impurităţi s-a exprimat în grame impurităţi pentru 100 g reniu, în timp ce randamentul de extracţie a reniului s-a calculat raportînd conţinutul în reniu al probei după schimb ionic la cel al materiei prime luate în lucru. Randamentul de separare a reniului prin schimb ionic a fost determinat din raportul dintre cantitatea de reniu conţinută în soluţia clorhidrică cu alcool etilic, după eluţie, şi cantitatea de reniu din soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu luată în lucru.

II. Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 se prezintă influenţa tipului de anionit şi a vitezei de schimb ionic asupra randamentului de extracţie a reniului din soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu, iar în tabelul 2 se arată influenţa agentului de eluţie a reniului reţinut de anionit şi a vitezei de eluţie asupra randamentului de separare a reniului din soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu.

Influenţa temperaturii de lucru şi a mărimii granulelor de anionit asupra randamentului de separare se indică în tabelul 3, în timp ce randamentul de precipitare a reniului la sulfură de reniu şi nivelul de puritate a produsului finit (Re_2S_7) sînt date în tabelul 4. Pe prima coloană din tabelul 4 se arată conţinutul în impurităţi al soluţiei de acid perrenic ($HReO_4$), considerat ca etalon *(E)*, după care sînt grupate impurităţile conţinute în soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu (*1*, fig. 1), în soluţia clorhidrică de acid perrenic după recuperarea alcoolului etilic *(2)* şi în produsul finit, Re_2S_7 *(3)*.

În figura 1 se reprezintă contribuţia sumei impurităţilor metalice determinate asupra purităţii reniului, după separare şi purificare *(3)*.

Din tabelul 1 se constată că randamentul de extracţie a reniului din soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu este ceva mai mare pe anioniţii Vionit AT-14 şi AT-21, cu structură macroporoasă, decît pe anionitul Vionit AT-1, cu structură gel, şi anume: între 98,9 şi 99,2% gr., respectiv 98,2 şi 99,1% gr. faţă de 96,9 pînă la 98,0% gr. În ceea ce priveşte influenţa vitezei de schimb ionic asupra randamentului de extracţie a reniului, se observă că, utilizînd anionit Vionit AT-14 şi lucrînd la temperatura camerei (20°C), aceasta influenţează în foarte mică măsură randamentul de extracţie a reniului. Astfel, la viteze de schimb ionic cuprinse între 1 928 şi 18 670 kg/h.m³, randamentul de extracţie se modifică de la 99,2—99,6% gr. (1 928 kg/h.m³) la 99,0—99,2% gr. (18 670 kg/h.m³).

Din datele prezentate în tabelul 2 se evidenţiază faptul că, la eluţia reniului de pe anionit cu diferiţi agenţi de eluţie, randamentele de separare obţinute sînt în funcţie de agentul de eluţie utilizat, în următoarea ordine descrescătoare:

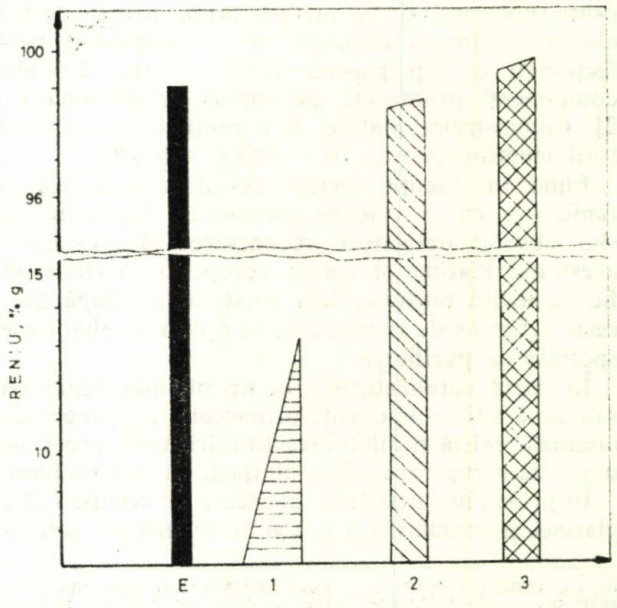


Fig. 1.

Tabelul 1

INFLUENȚA TIPULUI DE ANIONIT ȘI A VITEZEI DE SCHIMB IONIC ASUPRA RANDAMENTULUI DE EXTRACȚIE A RENIULUI DIN SOLUȚIA SULFURICĂ DE SULFAT DE ALUMINIU (TEMPERATURA DE LUCRU 20°C)

Influența tipului de anionit				Influența vitezei de schimb ionic			
anionit puternic bazic, tip „Vionit"	viteza de schimb ionic, kg/h.m³	randament de extracție a Re, % gr.		anionit puternic bazic, tip „Vionit"	viteza de schimb ionic, kg/h·m³	randament de extracție a Re, % gr.	
		I	II			I	II
AT-1	3 200	97,9	98,0	AT-14	1 928	99,6	99,2
					2 668	99,1	99,0
AT-1	3 150	97,0	96,9		2 770	99,7	99,3
					3 830	99,6	99,3
					4 245	99,4	99,0
AT-14	3 210	99,0	98,9		4 978	99,0	98,9
					5 500	99,2	99,0
AT-14	3 200	99,2	99,0		6 180	99,7	99,1
					7 678	98,9	98,0
AT-21	3 170	99,3	99,1		8 433	99,3	98,8
					12 669	99,0	99,3
					13 773	99,1	98,7
AT-21	3 190	98,9	98,2		18 670	99,2	99,0

Tabelul 2

INFLUENȚA AGENTULUI DE ELUȚIE ȘI A VITEZEI DE ELUȚIE A RENIULUI ASUPRA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A RENIULUI (VIONIT AT-14; TEMPERATURA DE LUCRU 20°C).

Influența agentului de eluție a reniului				Influența vitezei de eluție a reniului			
agent de eluție	viteza de eluție kg/h·m³	randament de separare a Re, % gr.		agent de eluție	viteza de eluție kg/h, m³	randament de separare a Re, % gr.	
		I	II			I	II
$HClO_4$ 1 M	2300	89,2	89,0	$HClO_4$ 1 M + 10% alcool etilic 80%			
$HClO_4$ 1M + 5% Alc. et. 80%	2 240	95,1	94,1		1 495	97,2	96,1
$HClO_4$ 1M + 10% Alc. et. 80%	2 257	96,8	95,8				
$HClO_4$ 1M + 20% Alc. et. 80%	2 280	94,8	93,8		2 275	96,8	95,8
$HClO_4$ 1M + 50% Alc. et. 80%	2 250	92,1	91,1				
$HClO_4$ 1M + 10% acetonă 99%	2 300	88,5	89,0		2 490	96,6	95,6
HCl 7 M	2 320	66,4	—				
HCl 7 M + 10% Alc. et. 80%	2 360	75,2	—		2 708	96,2	95,2
$HClO_4$ 3 M	2 290	90,4	89,7		5 642	95,6	94,8
$HClO_4$ 3M + 5% Alc. et. 80%	2 220	94,8	93,8		8 684	94,2	93,6
$HClO_4$ 3M + 10% Alc. et. 80%	2 270	95,0	94,0				
$HClO_4$ 3M + 20% Alc. ec. 80%	2 300	93,8	92,8		21 707	90,3	90,0

— amestec $HClO_4$ 1M cu alcool etilic 80% (între 91,1 și 96,8% gr.);

— amestec $HClO_4$ 3M cu alcool etilic 80% (între 92,8% și 95% gr.);

— $HClO_4$ 1M și $HClO_4$ 3M (între 89,0 și 89,2% gr. respectiv 89,7 și 90,4% gr.);

— $HClO_4$ 1 M + acetonă 99% (între 88,5 și 89,0% gr.);

— HCl 7M (66,4% gr.) și amestec HCl 7M cu alcool etilic (75,2% gr.).

Avînd în vedere consumul de materii prime, precum și randamentele de separare, se consideră avantajos amestecul de $HClO_4$ 1M cu 10% alcool etilic 80%.

Folosind acest agent de eluție, la viteze de eluție cuprinse între 1 495 și 21 707 kg/h.m³, randamentul de separare se modifică de la 96,1—97,2% gr. (1 495 kg/h.m³) la 93,6—94,2% gr. (8 684 kg/h.m³) și la 90,0—90,3% gr. (21 707 kg/h.m³). Practic, între 1 495 și 2 708 kg/h.m³, randamentul de separare se modifică foarte puțin, și anume cu 0,3—1%.

De asemenea, lucrînd la viteze de eluție apropiate (tabelul 3), dar la temperaturi diferite (20, 40 și 60°C) randamentul de separare nu se modifică esențial, după cum urmează: la 20°C, între 95,8 și 96,8% gr. (2 257 kg/h.m³); la 40°C, între 95,8 și 96,6% gr. (2 300 kg/h.m³) și la 60°C, între 96,5 și 97,5% gr. (2 290 kg/h.m³), respectiv la

viteze de eluţie mai mari (2 708 la 2 800 kg/h.m³) randamentele de separare sînt de 95,2—96,2% gr. (20°C); 96,1—97,1% gr. (40°C) şi 95,8—96,8% gr. (60°C).

În schimb, mărimea granulelor de anionit influenţează în mai mare măsură randamentul de separare. Astfel, la o granulaţie a anionitului mai mare de 1 mm, randamentele de separare sînt de 94,8—95,8% gr. (5 642 kg/h.m³), respectiv 93,2—94,2% gr. (8 684 kg/h.m³) faţă de acelea obţinute la o granulaţie a anionitului mai mică de 1 mm: 78,0—78,5% gr., la 5 580 kg/h.m³ şi 80,1—80,6% gr., la 8 578 kg/h.m³.

Trecînd la purificarea avansată a reniului separat, din tabelul 4 se constată că randamentul de precipitare a reniului la sulfură de reniu (Re_2S_7) variază între 97,5 şi 98,2% gr., ceea ce înseamnă că pierderile de reniu la precipitare nu depăşesc 1,8—2,5% gr. Conţinutul în impurităţi, pe elemente, se prezintă după cum urmează: Na scade de la 38,36—40,1 g, pentru 100 g Re, în soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu la valori cuprinse între 0,09 şi 0,18 g, pentru 100 g Re în produsul finit; Ca, de la 19,73—21,1 g, pentru 100 g Re, la 0,01—0,081 g, pentru 100 g Re; Fe, de la 18,9—20,3 g, pentru 100 g Re la, 0,01—0,081 g, pentru 100 g Re, iar Mg, de la 9,81—11,2 g, pentru 100 g Re, la 0,0016—0,02 g, pentru 100 g Re.

Faţă de etalon, reniul separat prin schimb ionic şi purificat prin precipitare la sulfură de reniu (Re_2S_7) prezintă un nivel de puritate mai bun (fig. 1), şi anume: Na în etalon este de 0,425 g, pentru 100 g Re, iar în sulfura de reniu este cuprins între 0,09 şi 0,18 g, pentru 100 g Re. La fel, Ca, Fe, Mg şi Cu, care în etalon prezintă valorile 0,102; 0,343; 0,064 şi 0,066 g, pentru 100 g Re, ajung în sulfura de reniu la valori cuprinse între 0,02—0,081; 0,01—0,08; 0,0016—0,02 şi 0,016—0,081 g, pentru 100 g Re.

Se remarcă faptul că puritatea reniului separat prin schimb ionic şi precipitat la sulfură de reniu nu este inferior etalonului. De asemenea, se evidenţiază faptul că materia primă, soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu, are un conţinut ridicat de impurităţi. Scăderea acestui conţinut de impurităţi are loc în mare măsură şi în faza de schimb ionic. Ea este cu atît mai importantă cu cît conţinutul iniţial în impurităţi este mai ridicat.

Analizînd comparativ datele prezentate, rezultă că prin separarea reniului din soluţii sulfurice de sulfat de aluminiu, prin schimb ionic, în anumite condiţii de lucru, se obţin randamente de extracţie

Tabelul 3

INFLUENŢA TEMPERATURII DE ELUŢIE ŞI A DIMENSIUNII GRANULELOR DE ANIONIT ASUPRA RANDAMENTULUI DE SEPARARE A RENIULUI REŢINUT PE ANIONIT (VIONIT AT-14)

Influenţa temperaturii de eluţie					Influenţa granulaţiei anionitului					
agent de eluţie	viteza de eluţie, kg/m³ h	temperatura de eluţie, °C	randament de separare a reniului, % gr.		agent de eluţie	temperatura de eluţie, °C	viteza de de eluţie, kg/m³h	dimensiunea granulei de anionit, mm	randament de separare a Re, % gr.	
			I	II					I	II
$HClO_4$ 1M + 10% alcool etilic 80%	2257 2708	20	96,8 96,2	95,8 95,2	$HClO_4$ 1M% + 10% alcool etilic 80%	20	5642	> 1	95,8	94,8
							8684	> 1	94,2	93,2
	2300 2800	40	96,6 97,1	95,8 96,1						
							5580	< 1	78,5	78,0
	2290 2780	60	97,5 96,8	96,5 95,8			8578	< 1	80,6	80,1

Tabelul 4

NIVELUL DE PURITATE A UNOR PRODUSE INTERMEDIARE ŞI A PRODUSULUI FINIT (Re_2S_7) REZULTATE ÎN PROCESUL DE SEPARARE ŞI PURIFICARE A RENIULUI

Caracteristici \ Produse analizate		$HReO_4$ etalon	Soluţie sulfurică de sulfat de aluminiu		$HReO_4$ după eluţie şi recuperarea alcoolului etilic		Produs finit, Re_2S_7	
			I	II	I	II	I	II
Randament de precipitare, % gr.							98,2	97,5
Impurităţi metalice, g pentru 100 g Re	Na	0,425	38,36	40,1	0,92	1,02	0,1 —0,163	0,09—0,18
	Ca	0,102	19,73	21,2	—	—	0,016 —0,081	0,01—0,02
	Fe	0,343	18,9	20,3	0,27	0,4	0,016 —0,081	0,01—0,02
	Mg	0,064	9,81	11,2	0,033	0,041	0,0016 —0,0081	0,01—0,02
	Cu	0,066	—	—	—	—	0,016 —0,081	0,02—0,07

a reniului între 98 şi 99% şi randamente de separare între 93 şi 96%. Prin precipitarea reniului separat la sulfură de reniu are loc o purificare avansată a acestuia, cu randamente de precipitare între 97 şi 98% g.

III. Concluzii

Cercetările efectuate pentru separarea şi purificarea reniului din soluţii sulfurice de sulfat de aluminiu arată posibilitatea obţinerii acestuia cu randamente bune şi la un nivel de puritate comparabil cu acela al etalonului.

Pentru separare este oportun să se facă extragerea prin schimb ionic a reniului din soluţia sulfurică de sulfat de aluminiu şi eluţia acestuia cu amestec de acid percloric şi alcool etilic. În această fază, are loc şi purificarea grosieră a reniului.

Dacă se urmăreşte un nivel de puritate ridicat, este necesar să se precipite reniul din soluţia clorhidrică de acid perrenic brută, rezultată din operaţia de separare, la sulfură de reniu.

V. Bibliografie

1. BUSS, C. W., şi KLUKSDABL, F. H., Brevet S.U.A. nr. 4012313, 1977.
2. ANTOS, J. G., Brevet S.U.A. nr. 4025418, 1977.
3. GEORGESCU, E., ZĂLARU, F., POPOIU, S., ŞERBAN, G., GOIDEA, D., SPACU, P. şi GHEORGHIU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 2, 1982, p. 132.
4. GEORGESCU, E., SPACU, P., GHEORGHIU, C., ZĂLARU F., POPOIU, S., GOIDEA, D., ANTONESCU, N., SĂNDULESCU, D. şi BLIDIŞEL, F. Brevet R.S.R.. nr. 71056, 1977.
5. POPOIU, S., GEORGESCU, E., ZĂLARU, F., PÎRVULESCU S. şi PROTOPOPESCU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 1, 1986, p. 37.
6. POPOIU, S. şi BLIDIŞEL, F., Brevet R.S.R. nr. 87632, 1985.
7. WILEY, L. C., Brevet S.U.A. nr. 3672874, 1972.
8. HERING, R., BECKER, K. NEUBAUER, H. D., KÄGLER W. şi STRAUß, R., Brevet R.F.G. nr. 2836632, 1979.
9. HERING R., BECKER, K. şi NEUBAUER H. D., Brevet R.F.G. nr. 2836641, 1979.
10. ZIMMERLEY, R. S. şi PRATER, D. J. Brevet S.U.A .nr. 2876065, 1955.
11. ZIMMERLEY, R. S. şi PRATER D. J. Brevet S.U.A. nr. 2945743, 1958.
12. DEROSSET, J. A. şi MORGAN A., K. Brevet S.U.A. nr. 3855385, 1974.
13. TRIBALAT, S., Ann. Chim., nr. 8, 1953, p. 642.
14. GEILMANN, W. şi BODE, H., Z. Anal. Chem., nr. 130, 1950, p. 222 şi p. 320.
15. TAIMNI, I. K. şi SALARIA, G. Anal. Chem. Acta, nr. 12, 1955, p. 519

Intrat în redacţie: 28.III.1988

cronică

În perioada 3—7 iulie 1989, a avut loc la Tallin, sub egida Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC), a Academiei de Ştiinţe a Uniunii Sovietice şi a altor instituţii ştiinţifice sovietice, cea de-a XI-a Conferinţă internaţională de chimia fosforului.

Interesul manifestat în ultimele decenii faţă de combinaţiile anorganice şi organice ale fosforului, domenii de actualitate teoretică şi practică deosebită, a reieşit din faptul că la această manifestare au participat peste 400 de specialişti din 26 de ţări.

Tematica variată a conferinţei a îmbrăţişat toate domeniile chimiei acestui element, de la cercetarea pur teoretică, pînă la lucrări cu aplicabilitate practică directă.

S-au prezentat aproximativ 150 de conferinţe şi 350 de postere,

Lucrările conferinţei s-au desfăşurat în cinci secţiuni:

— secţiunea 1: sinteza, structura, stereochimia şi reactivitatea combinaţiilor organice cu fosfor;

— secţiunea a 2-a: chimia combinaţiilor fosforului cu tipuri speciale de coordinare şi legătură;

— secţiunea a 3-a: chimia compuşilor coordinativi ai fosforului;

— secţiunea a 4-a: aspectele biochimice ale chimiei fosforului;

— secţiunea a 5-a: chimia fosfaţilor, incluzînd fosfaţi condensaţi, apatite şi alte combinaţii anorganice cu fosfor.

Lucrările din cadrul secţiunii 1 s-au evidenţiat prin diversitatea problemelor tratate, în unele cazuri cu aplicaţii directe, ca, de exemplu, obţinerea unor medicamente sau antidăunători, sinteza unor intermediari de sarcomicină, utilizarea trimetilsililfosfaţilor pentru realizarea legăturii P—C în vederea obţinerii unor compuşi antivirali. S-au propus noi reactivi utilizabili în sinteza organică şi s-au studiat noi căi în vederea realizării unor combinaţii cunoscute. Multe cercetări s-au ocupat cu elucidarea unor mecanisme de reacţii: izomerizarea spontană tion-tiolică, a clorolizei legăturii P—S, transesterificarea esterilor fosforici cu legătura P—H, sau aspecte necunoscute ale reacţiei Wittig—Horner. Lucrările de stereochimie au fost, de asemenea, amplu reprezentate ca şi problemele legate de efectul substituenţilor în studiile de structură — reactivitate.

În cadrul secţiunii a 2-a a fost dezbătută problema tipurilor speciale de legătură şi de coordinare ca de exemplu: natura legăturii P=C, P≡C, P=As, P=Sb, aromaticitatea fosforinanilor şi fosfonelor şi studii de chimie cuantică. S-a propus utilizarea unor grupe protectoare pentru stabilizarea combinaţiilor fosforului cu număr de coordinare joasă. A fost descrisă o nouă clasă de substanţe şi anume cea a fosfaacetilenei. Problemele de stereochimie au fost prezentate prin exemplul fosfaalchenelor, iar unele cercetări au abordat pseudorotaţia în combinaţiile fosforului pentacoordinat. Cercetarea combinaţiilor fosforului dicoordinat la temperaturi mai înalte a dus la o nouă metodă de sinteză a compuşilor cu număr de coordinare mai mare, dar nu au lipsit nici alte aspecte sintetice aplicate în acest domeniu: obţinerea fosfaalchenelor şi fosfaalchinelor, reacţiile P-selenoesterilor, sau substituţia nucleofilă în combinaţiile fosforului dicoordinat.

La secţiunea a 3-a s-au evidenţiat lucrările privind chimia complexonilor organici cu fosfor, combinaţii cu utilitate practică deosebită. S-au prezentat noi reactivi pentru flotaţie şi pentru extracţie. S-au descris complecşii de Pt, Ir, Fe, Mo, W, Rh, Cu cu liganzi de fosfor convenţionali sau de tipuri noi, influenţa liganzilor de fosfor asupra oxidării alchenelor cu oxigen şi sinteza stereoselectivă a liganzilor. Alte colective de cercetare au prezentat obţinerea acizilor aminofosforici ai fosfonopeptidelor, ai macrociclurilor poliazafosforici, ai macrociclurilor cu proprietăţi complexante pentru ioni metalici tranziţionali şi alcalini. Studiile potenţiometrice, de ^{1}H RMN şi de ^{31}P RMN au fost obiectul mai multor lucrări.

Secţiunea a 4-a a prezentat lucrări referitoare la aspectele biochimice ale chimiei fosforului. S-au prezentat studii privind acizii aminofosforici, analogii acidului aspartic, unii derivaţi piridinici şi acizilor bifosfonici, adenozinfosfaţii, acizii nucleici, piretroidele fosforilate sau derivaţii pirimidinici şi de asemenea, noi grupe protectoare şi agenţi de fosforilare, sinteza unui fungicid nou, a fosfonotricinei şi a altor medicamente. Au fost susţinute şi lucrări privind sinteze enzimatice sau referitoare la comportarea cholinesterazei faţă de inhibitori organici cu fosfor. Combinaţiile intermediare organofosforice ale metaboliţilor cancerului uman al coloanei, precum şi studiul structurilor biologice în stările normale şi patologice au făcut subiectul altor cercetări.

În secţiunea a 5-a s-au remarcat cercetările legate de sinteza şi studierea fosfaţilor condensaţi, a apatitelor naturale şi sintetice şi a hidroxiapatitelor. Cristalochimia, structura cristalină a diferitelor sisteme a făcut obiectul de studiu al mai multor colective. Au fost expuse şi probleme strict tehnologice, cum ar fi obţinerea P_4O_6, a NaH_2PO_2, a fosfatului de calciu, precum şi a unor îngrăşăminte solubile. Au fost foarte larg dezbătute diferitele aspecte ale combinaţiilor cu legătură fosfor-azot şi polimerii claselor respective, reacţiile aminoacizilor cu trimetafosfaţi metalici care duc la formarea peptidelor. S-a propus utilizarea, drept pigmenţi, a ciclotetrafosfaţilor metalelor bivalente. Obiectul unor comunicări interesante l-au constituit obţinerea fosfaţilor condensaţi pentru sticle optice şi conductivitatea protonică a sticlelor fosfatice. Autorii acestor cercetări au folosit diferite metode fizico-chimice de separare a compuşilor, caracterizarea lor făcîndu-se prin HPLC, spectrometrie de masă, IR, difracţie de raze X.

Delegaţia română a prezentat 6 lucrări în cadrul secţiunilor 1 şi 4, referitoare la obţinerea de noi compuşi biologic activi şi cercetarea fizico-chimică a unor noi clase de substanţe organice cu fosfor. Lucrările conferinţei au fost încheiate de către prof. V. Veiderma din Tallin, preşedintele comitetului de organizare, care a subliniat nivelul ştiinţific înalt al conferinţei şi utilitatea discuţiilor purtate.

ANDREI HANTZ
IOAN FENEŞAN

MIHAELA BĂCANU
POMPILIA DUMITRESCU
CORNEL SIMU

Analiza gazelor (H_2, O_2, N_2) în hidruri de titan

C.Z.: 543.06:546.82

Lucrarea prezintă tehnicile de lucru precum şi aparatura utilizată la determinarea hidrogenului 1—4%, a oxigenului şi a azotului 0,05—1%. Probele de analizat au fost topite (în creuzet de grafit) prin tehnica extracţiei în vid sau în flux de gaz inert. Datorită concentraţiei ridicate de hidrogen, determinarea acestuia s-a efectuat prin metoda cromatografiei de gaze, după captarea gazelor rezultate în urma extracţiei. S-a studiat efectul temperaturii de dehidrurare în analiza oxigenului şi azotului şi al utilizării fluxurilor, asupra calităţii extracţiei gazelor de analizat. Se dau condiţiile experimentale şi procedeul de lucru în vederea obţinerii unor rezultate cantitative.

The paper presents the methods and the equipment used for the determination of the 1—4% hydrogen and of the 0.05—1% oxygen and nitrogen. The analysed samples have been melted (in a graphite crucible) by vacuum extraction or inert gas flow. Owing to the high hydrogen concentration, its determination has been done by gas chromatogtraphy after the gathering of the gas obtained by extraction. The effect of the dehydration temperature in the analysis of the oxygen and nitrogen and of the flow utilization on the quality of the analysed gas extraction has been studied. The experimental conditions and the working method for the obtaining of quantitative results are given.

В работе представлена использованная аппаратура и техника работы при определении водорода 1—4%, кислорода и азота 0,05—1%. Анализируемые пробы расплавлялись (в графитовом тигле) с экстракцией в вакууме или в токе инертного газа. Благодаря высокой концентрации водорода его определение проводилось методом газовой хроматографии после улавливания газов, полученных за счёт экстракции. Изучалось влияние температуры на дегидридизацию при анализе кислорода и азота и влияние использования флюсов на качество экстракции анализируемых газов. Приводятся экспериментальные условия и метод работы для получения количественных результатов.

În lucrare s-a urmărit determinarea oxigenului şi azotului la nivel de 0,05—1%, precum şi stabilirea conţinutului de hidrogen 1—4% din compoziţia hidrurii de titan.

Prezenţa oxigenului şi azotului sub formă de incluziuni interstiţiale, datorate afinităţii deosebite a titanului pentru gaze, afectează semnificativ proprietăţile mecanice şi electrice ale materialului, impunîndu-se, astfel, cu necesitate determinarea lor la nivel de impurităţi.

În ceea ce priveşte prezenţa hidrogenului, acesta intră în componenţa hidrurii de titan cu un conţinut variabil, cuprins în limitele compoziţiei stoichiometrice de la TiH la TiH_2. Conţinutul de hidrogen acţionează esenţial asupra calităţii hidrurii, cunoaşterea acestuia fiind importantă şi pentru stabilirea regimului termic de hidrurare şi al granulaţiei produsului finit.

Chim. MIHAELA BĂCANU, dr. chim. POMPILIA DUMITRESCU, şi fiz. CORNEL SIMU, Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase — Bucureşti.

Ca metode analitice de determinare a conţinutului de gaze în metale, cel mai frecvent utilizate sînt cele bazate pe extracţia în vid a gazelor din topitura metalului sau prin extracţia în flux de gaz inert, metode aplicate şi în lucrarea de faţă.

1. Determinarea oxigenului şi azotului

Pentru determinarea oxigenului, s-a utilizat un exhalograf EAO-220 Balzers cu analizor în infraroşu. Aparatul funcţionează pe principiul extracţiei în vid a gazului din metalul topit, la o temperatură maximă de inducţie, de 3 000°C.

Determinarea azotului s-a efectuat cu un analizator tip TN-15 Leco cu detector de conductibilitate termică. Principiul de funcţionare se bazează pe extracţia în flux de gaz inert (He), la o temperatură a cuptorului ce poate atinge pînă la 3 000°C.

Atît pentru determinarea oxigenului, cît şi pentru determinarea azotului, s-a utilizat un ciclu automat de analiză de 90 min. de la introducerea probei pînă la afişarea rezultatelor.

Ca tehnică de lucru, s-a ales tehnica băii, prin care, în creuzetul de reacţie degazat se introduce un material (metal) auxiliar, după topirea căruia se adaugă metalul de analizat. Materialul auxiliar utilizat ca promotor de reacţie are rolul de a micşora viscozitatea topiturii şi de a uşura degazarea acestuia.

Probele supuse analizei au fost decapate, în prealabil, într-o soluţie de 70 cm^3 CH_3COOH, 25 cm^3 HNO_3, 1,5 cm^3 HCl şi apoi au fost degresate în acetonă sau în metanol, după care s-au uscat în curent de aer cald. Probele astfel pregătite au fost introduse în creuzete de grafit de puritate spectrală furnizate de firmă.

Stabilirea condiţiilor optime de lucru necesare unei extracţii complete a gazului de analizat şi obţinerii unor rezultate cît mai bune s-a efectuat pe baza unui studiu referitor la:

— natura metalului băii: Ni, Ni-Ce, Ni-Sn, Fe, Sn;
— raportul metal-baie/probă;
— temperatura optimă de lucru.

Se reprezintă, în acest sens, influenţa temperaturii asupra extracţiei oxigenului şi azotului folosind diferite tipuri de fluxuri la un raport flux/probă de 10:1.

Analizînd diagramele (fig. 1), se observă că cele mai adecvate băi sînt cele combinate, de Ni-Ce şi Ni-Sn; Ni este elementul care promotează reacţia în baie, iar Sn sau Ce, elementele care previn absorbţia oxidului de carbon în cuptor. Pentru analizele curente, s-a ales baia de Ni-Sn, deoarece Ni-Ce este mai greu de procurat.

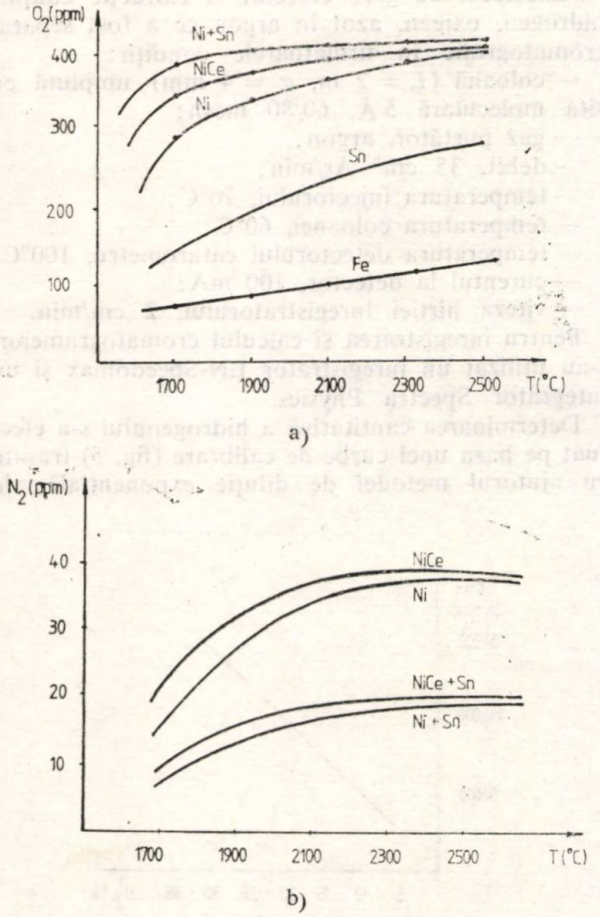


Fig. 1. Influenţa temperaturii asupra extracţiei oxigenului (*a*) şi a azotului (*b*).

Din aceleaşi diagrame rezultă temperaturile optime de lucru, pentru oxigen şi azot, ca fiind în jurul valorii de 2 400°C.

În figura 2, se reprezintă influenţa diluţiei probă/flux asupra conţinutului de gaz determinat. Se observă că extracţia maximă a gazului are loc la un raport metal-baie/probă de 10:1, atît pentru oxigen, cît şi pentru azot.

În cazul hidrurii de titan, extracţia oxigenului este influenţată de prezenţa conţinutului relativ ridicat de hidrogen (fig. 3). Se observă un maxim în apropierea valorii de 600°C corespunzătoare degajării hidrogenului. Se iau în considerare valorile obţinute la o temperatură de extracţie de peste 1 000°C.

Ţinînd seama de cele de mai sus, s-au ales următoarele condiţii de lucru, valabile pentru deter-

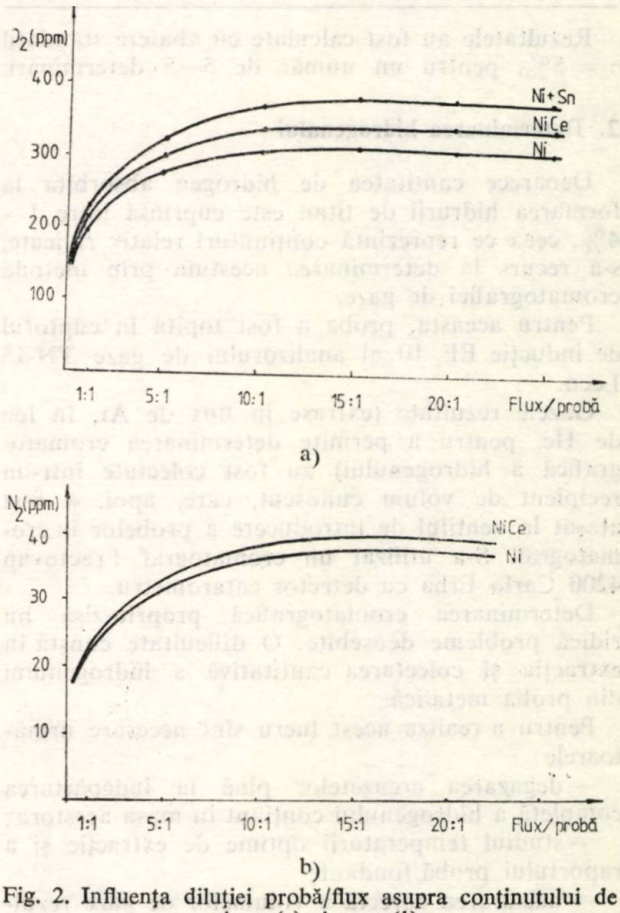


Fig. 2. Influenţa diluţiei probă/flux asupra conţinutului de oxigen (*a*) şi azot (*b*)

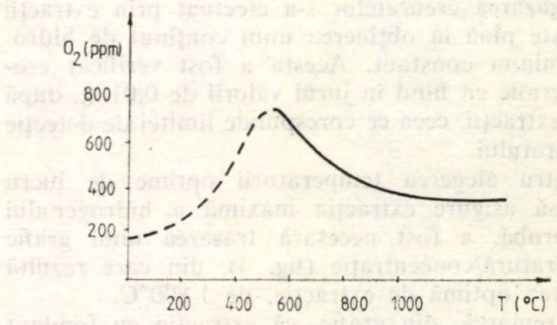


Fig. 3. Influenţa conţinutului de H_2 asupra extracţiei O_2.

minarea ambelor gaze: baie Ni-Ce, raport de diluţie 10:1, temperatură de lucru 2 400°C.

În aceste condiţii, s-au obţinut următoarele valori pentru conţinutul de oxigen şi azot în hidrura de titan (tabelul 1):

Tabelul 1

CONŢINUTUL DE OXIGEN ŞI AZOT ÎN HIDRURA DE TITAN OBŢINUTĂ LA DIFERITE TEMPERATURI DE HIDRURARE.

Natura probei	Temperatura de hidrurare, °C	Oxigen, p.p.m.	Azot, p.p.m.
Hidrură de titan	iniţial	150	387
	400	430	403
	500	800	275
	600	650	44
	700	450	44
	800	430	40

Rezultatele au fost calculate cu abatere standard $\sigma = 5\%$, pentru un număr de 5—7 determinări.

2. Determinarea hidrogenului

Deoarece cantitatea de hidrogen absorbită la formarea hidrurii de titan este cuprinsă între 1—4%, ceea ce reprezintă conţinuturi relativ ridicate, s-a recurs la determinarea acestuia prin metoda cromatografiei de gaze.

Pentru aceasta, proba a fost topită în cuptorul de inducţie EF 10 al analizorului de gaze TN-15 Leco.

Gazele rezultate (extrase în flux de Ar, în loc de He, pentru a permite determinarea cromatografică a hidrogenului) au fost colectate într-un recipient de volum cunoscut, care, apoi, a fost ataşat la ventilul de introducere a probelor în cromatograf. S-a utilizat un cromatograf Fractovap 4200 Carlo Erba cu detector catarometru.

Determinarea cromatografică propriu-zisă nu ridică probleme deosebite. O dificultate constă în extracţia şi colectarea cantitativă a hidrogenului din proba metalică.

Pentru a realiza acest lucru sînt necesare următoarele:

— degazarea creuzetelor pînă la îndepărtarea completă a hidrogenului conţinut în masa acestora;

— studiul temperaturii optime de extracţie şi a raportului probă/fondant;

— măsurarea corectă a volumelor de gaze rezultate la extracţie.

Degazarea creuzetelor s-a efectuat prin extracţii repetate pînă la obţinerea unui conţinut de hidrogen minim constant. Acesta a fost verificat cromatografic ca fiind în jurul valorii de 0,01%, după 3—4 extracţii, ceea ce corespunde limitei de detecţie a aparatului.

Pentru alegerea temperaturii optime de lucru care să asigure extracţia maximă a hidrogenului din probă, a fost necesară trasarea unui grafic temperatură/concentraţie (fig. 4), din care rezultă valoarea optimă de extracţie, de 1 800°C.

Se remarcă, din grafic, că extracţia cu fondant staniu nu este semnificativ mai bună decît cea

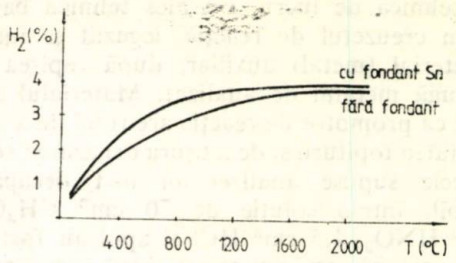


Fig. 4. Condiţiile optime de extracţie ale hidrogenului în hidrura de titan.

fără fondant, astfel încît, pentru operativitate şi economie de staniu, s-a ales varianta fără flux.

Determinarea cantitativă a hidrogenului presupune, de asemenea, cunoaşterea volumului de gaz rezultat la extracţie. Pentru aceasta, s-a construit o anexă la ieşirea din cuptorul de inducţie prevăzută cu un recipient din sticlă gradat, care permite colectarea şi măsurarea volumului de gaz dintr-un ciclu complet de analiză, de 60 s. Măsurătorile s-au efectuat la un debit de argon constant, la presiune atmosferică şi temperatura mediului ambiant.

Din încercările autorilor s-a constatat că volumul de gaz colectat este, în general, constant.

Pentru precizie mai mare, s-au executat măsurători de volum la fiecare extracţie după o spălare prealabilă a recipientului în flux de argon.

Amestecul de gaze colectat la extracţie conţine hidrogen, oxigen, azot în argon ce a fost separat cromatografic în următoarele condiţii:

— coloană ($L = 2$ m, $\varnothing = 4$ mm) umplută cu sită moleculară 5 Å, 60/80 mesh;
— gaz purtător, argon;
— debit, 35 cm³ Ar/min;
— temperatura injectorului, 70°C;
— temperatura coloanei, 60°C;
— temperatura detectorului catarometru, 100°C;
— curentul la detector, 100 mA;
— viteza hîrtiei înregistratorului, 2 cm/min.

Pentru înregistrarea şi calculul cromatogramelor, s-au utilizat un înregistrator LN-Speedomax şi un integrator Spectra Physics.

Determinarea cantitativă a hidrogenului s-a efectuat pe baza unei curbe de calibrare (fig. 5) trasate cu ajutorul metodei de diluţie exponenţială, de

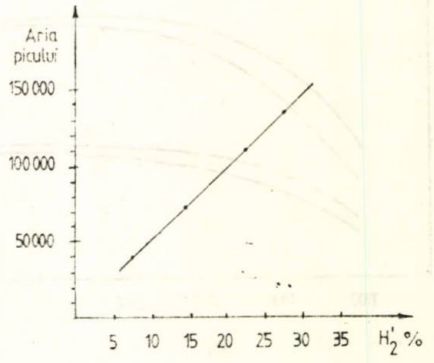


Fig. 5. Curba de calibrare pentru concentraţii de H_2 în gazul colectat la extracţie.

preparare a unor amestecuri calibrate de gaze şi anume, de hidrogen în argon de puritate spectrală.

Pentru calculul concentraţiei de hidrogen conţinute în probă, s-a aplicat următoarea relaţie de calcul:

$$H_2\ \% = \frac{V \cdot g \cdot H_2'}{m}$$

în care:

V este volumul de gaz colectat la extracţie;
g — densitatea hidrogenului;
H_2' — concentraţia hidrogenului în volumul colectat;
m — masa probei luată în lucru.

În tabelul 2, sînt prezentate rezultatele reprezentînd hidrogenul conţinut într-o serie de hidruri de titan obţinute la diferite temperaturi de lucru precum şi a hidrurii de titan sub forma unor produse finite diferite.

Rezultatele au fost obţinute cu o abatere standard cuprinsă între 0,1—0,2%.

Valorile înscrise în tabel demonstrează necesitatea determinării hidrogenului în hidrura de titan, atît pentru stabilirea condiţiilor optime de lucru în procesul tehnologic, cît şi pentru stabilirea structurii stoichiometrice necesare caracterizării produsului.

Tabelul 2

CONŢINUTUL DE H_2 OBŢINUT ÎN CÎTEVA HIDRURI DE TITAN

Denumirea probei	H_2, %
Lingou ø 40 (24 h)	3,86
Bandă flanşă (15 h)	3,98
Tablă ø 5 (10 h)	4,03
Tablă ø 10	4,01

Bibliografie

1. BUNSHAH, R. F., „Vacuum metallurgy, Analytical techniques for vacuum procesed metals and alloys", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958, p. 407.
2. SCHWARZ, W., „Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Titan nach dem Hochvakuum — Schmelzextraktionsverfahren", 3 — Balzers-Kolloquium, 1967, p. 34.
3. PAESOLD G. „Die Sauerstoffbestimmung in Titan und Zirkon", 4 — Balzers- Kolloquium, 1968, p. 10—11.
4. * * * „Tehnologie pentru prelucrarea deşeurilor metalice de titan şi aliaje de titan. Prelucrarea deşeurilor de titan prin hidrurare", Referat de lucrări, 1985.

Intrat în redacţie: 6.X.1988

recenzii

*** * * Studii şi cercetări de documentare.** Oficiul de informare documentară pentru învăţămînt (Ministerul Educaţiei şi Învăţămîntului), Bucureşti, 1989.

Deosebit de importantă pentru orice chimist, cartea de faţă conţine, pe lîngă o serie de colocvii privind documentarea în domeniul chimiei, şi o serie de materiale legate de informarea documentară în procesul de învăţămînt. În cadrul acestor colocvii, profesorii Rodica Vîlcu, Gh. Marcu, A. Balaban, Gheorghiţa Jinescu, P. Baltă, C. Luca, V. Em. Sahini, D. Săndulescu, P. Spacu, R. Z. Tudose şi I. Zugrăvescu arată că documentarea înseamnă un cîştig de timp în cercetare şi că informarea şi documentarea, ca tehnică de lucru şi muncă intelectuală, trebuie temeinic însuşite de elevi şi studenţi.

Numai în contextul informării şi documentării ample se poate spune că se face cercetare, deoarece ritmul accentuat al modificărilor ce intervin în chimie obligă la o documentare permanentă.

Documentarea joacă, de asemenea, un rol esenţial în stimularea creativităţii, deoarece actuala revoluţie tehnico-ştiinţifică impune reconsiderarea rolului şi locului informării şi documentării ştiinţifice.

Pe un plan deosebit se află informarea şi documentarea în ingineria chimică, unde informaţia şi creaţia concurează la formarea unui bun specialist de înaltă calificare.

Cartea se încheie cu un capitol destinat informării şi documentării în procesul de învăţămînt, precum şi cu evocarea apariţiei primei ediţii româneşti a clasificării zecimale universale.

Redactată foarte clar sub forma unor colocvii, cartea se adresează atît cadrelor didactice din învăţămîntul chimic de toate gradele cît şi cadrelor de cercetători. Cartea se constituie ca un instrument de lucru necesar tuturor celor interesaţi în domeniul respectiv.

D. I. MARCHIDAN

SABIN SÂRBU
CONSTANTIN BOCĂNECI
AUGUSTIN CRUCEAN

Aparat pentru măsurarea rezistenţei la forfecare a peliculei de adezivi

C.Z.: 668.3

Aparatul pentru măsurarea rezistenţei la forfecare a peliculei de adeziv este destinat laboratoarelor de cercetare pentru studiul unor adezivi utilizaţi la îmbinările mecanice filetate, precum şi întreprinderilor constructoare de maşini beneficiare de produs. Studiul realizat cu ajutorul aparatului descris a avut ca obiectiv variaţia unor parametri ca : mărimea interstiţiilor din ansamblul şurub-piuliţă a viscozităţii adezivilor, şi timpii de întărire la diferite tipuri de adezivi. S-a prezentat, spre exemplificare, comportarea unor tipuri de adezivi, pe durata unei rotaţii complete, probă cerută de standardele în vigoare, menţinînd constantă valoarea interstiţiilor, cu concluziile respective. De asemenea, s-au descris cîteva considerente teoretice ale măsurării momentului de torsiune, pe baza cărora s-au construit subansamblele aparatului. Performanţele şi concluziile descrise întregesc valoarea lucrării şi atestă utilitatea unui astfel de aparat în cercetare, precum şi valoarea lui de întrebuinţare.

The device for measuring the shear strength of the adhesive film is meant for the research labs which study the adhesives applied to mechanical tapped joints and also for the machine building enterprises. The study done with the help of the above mentioned device had in view the variation of parameters as for instance : the size of the gaps in the screw-nut assembly for the adhesive viscosity, the curing time for different types of adhesives. The behaviour of certain types of adhesives during an entire cycle, a test imposed by the standards, maintaining a constant value of the gaps is presented. Several theoretical considerations regarding the measuring of the torsion moment are described. Starting from these considerations the subassemblies of the device have been built.

Аппарат для измерения сопротивления сколу адгезивных плёнок предназначен для исследовательских лабораторий для изучения адгезивных материалов, используемых в механических соединениях на резьбе, а также для машиностроительных предприятий, потребляющих эти продукты. Исследование, проведённое при помощи описанного аппарата было посвящено варированию ряда параметров, как например величины зазора в группе винт-гайка, вязкости адгезивных материалов и времени затвердевания для различных типов адгезивных материалов. В виде примеров описано поведение некоторых типов адгезивных материалов за время полного оборота, что является испытанием, включённым в действующие стандарты, с сохранением постоянного значения зазоров и вытекающие отсюда заключениня. Приведены также некоторые теоретические соображения в связи с измерением крутящего момента, на основе которых были сконструированы узлы аппарата.

Progresele realizate în domeniul construcţiilor de maşini, atît prin pătrunderea materialelor plastice ca materie primă pentru confecţionări de piese finite şi chiar de subansamble, cît şi în îmbinările de diferite forme, sînt evidente, dînd dimensiuni noi industriei construcţiilor de maşini.

Tehnica îmbinărilor de piese, lipirea diferitelor materiale între ele fie de aceeaşi natură, fie metale cu materiale plastice sau cu sticlă, ori piese de formă plană, piuliţe pe şuruburi sau chiar forme mai complexe au avut ca rezultat interferarea domeniilor între ele, în cazul de faţă, industria chimică cu cea a construcţiilor de maşini.

Au evoluat în timp şi metodele de lipire a pieselor componente, ajungîndu-se ca adezivii sintetici să

Ing. SABIN SÂRBU, ing. CONSTANTIN BOCĂNECI şi ing. AUGUSTIN CRUCEAN, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaş.

fie utilizaţi, în măsură tot mai mare, în cele mai pretenţioase tehnici de lucru, care, în final, duc la o simplificare de manoperă şi la reducerea preţului de cost al utilajelor.

Dacă, pînă acum, lianţii utilizaţi în diverse scopuri aveau aplicabilitate limitată, dezideratul universalităţii se impune tot mai mult cu condiţia ca ei să corespundă unor standarde de rezistenţă mecanică, fiabilitate etc. Se poate afirma că, astăzi, cu excepţia unui număr restrîns de cazuri, există un adeziv pentru orice îmbinare dorită.

S-au obţinut adezivi cu caracteristici deosebite care au dus la realizarea unor îmbinări de structură nouă.

Dezvoltarea multilaterală a tehnicii moderne impune crearea unor adezivi cu posibilităţi de utilizare în limite largi de temperatură şi umiditate. În acest sens, se tinde să se îmbunătăţească reţetele actuale de adezivi prin diferite adaosuri de materiale noi cu caracteristici deosebite sau prin folosirea, ca materiale de bază, a noilor polimeri sintetici, cum sînt: siliconii, tetrafluoretilena policarbonaţii, polimerii anorganici etc.

Cercetările efectuate în această direcţie au drept scop realizarea de autoadezivi şi benzi autoadezive pentru cele mai variate domenii de utilizare (ambalări, protecţii anticorosive, reparări de documente etc.).

Pentru a se confirma faptul că adezivii sintetizaţi în cadrul Institutului ICPAO Mediaş se încadrează în norme de utilizare cît mai generale, a fost conceput şi realizat aparatul prezentat în figura 1, care este utilizat cu precădere la măsurarea rezistenţei la forfecare a peliculei de adeziv la ansamblul şurub-piuliţe şi cu precizarea că el poate fi adaptat şi pentru alte tipuri de îmbinări.

1. Considerente teoretice

Slăbirea înşurubării este legată de vibraţiile elastice de-a lungul unui şurub putînd provoca îndepărtarea locală, succesivă, a forţelor de frecare, denumită fenomen de alunecare. Micşorarea forţelor de frecare în filet şi slăbirea înşurubării pot fi provocate, de asemenea, de compresiunea transversală succesivă şi de dilatarea şurubului datorită solicitărilor axiale variabile [1].

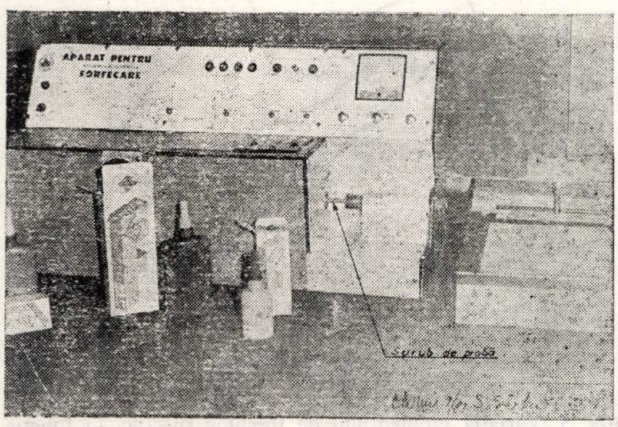


Fig. 1. Vedere generală a aparatului în funcţiune.

Pentru asigurarea unei îmbinări filetate, trebuie luate în considerare unele aspecte legate de geometria îmbinării de forţele care acţionează la strîngerea piuliţei pe şurub şi de cerinţele unor standarde specifice ramurilor în care se aplică îmbinarea respectivă.

Se ştie că [1—2] efortul tangenţial unitar la răsucire variază liniar cu distanţa de la centrul şurubului după relaţia:

$$\tau = \tau_1 \frac{r}{R} \tag{1}$$

în care τ_1 este efortul unitar la distanţa R, iar r este raza la care se face calculul.

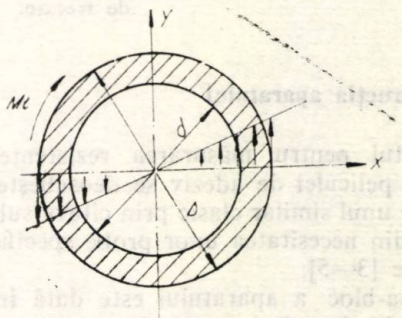


Fig. 2. Variaţia efortului tangenţial unitar τ cu raza.

Forţa periferică de frecare pentru spira cu profil triunghiular este:

$$T = N\mu \tag{2}$$

unde N este forţa axială pe şurub, iar μ este coeficientul de frecare.

Momentul de răsucire la înşurubarea piuliţei este:

$$M_{\text{ins}} = M_f + M_p \tag{3}$$

unde M_f este momentul în filet, iar M_p, momentul datorită frecării între faţa frontală a piuliţei şi capul şurubului.

Momentul de desprindere a piuliţei se calculează la fel ca la înşurubare, schimbîndu-se doar sensul, aşa cum este reprezentat în figura 3.

Lucrul mecanic de răsucire se calculează, ţinînd cont de materialul supus la efort, după expresia:

$$L = \frac{1}{2} \cdot \varphi \cdot M_t \tag{4}$$

unde φ este, în acest caz, răsucirea pentru care se calculează lucrul mecanic.

Considerentele legate de realizarea momentului de răsucire pentru desprinderea şi distrugerea peliculei de adeziv rămîn valabile şi pentru cazul particular al aparatului realizat, iar lanţul cinematic al mecanismelor de la motorul de acţionare pînă la traductor respectă relaţiile de calcul enunţate.

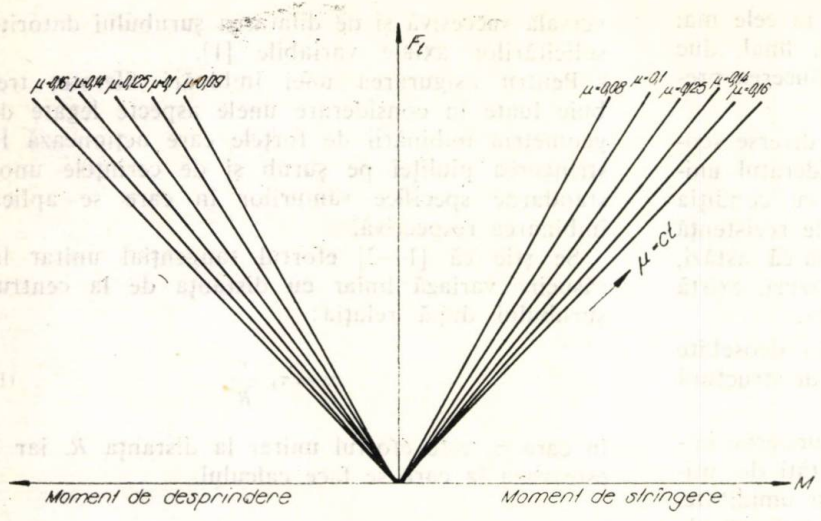


Fig. 3. Momentul de strîngere şi de desprindere, în funcţie de coeficientul de frecare.

2. Construcţia aparatului

Aparatul pentru măsurarea rezistenţei la forfecare a peliculei de adeziv se deosebeşte, în principiu, de unul similar clasic prin cîteva subansamble reieşite din necesitatea unor probe specifice acestor materiale [3—5].

Schema-bloc a aparatului este dată în figura 4 şi cuprinde: lanţul cinematic format dintr-un motor pas cu pas pentru variaţia vitezei de rotaţie comandat de la blocul electronic, un subansamblu amortizor de oscilaţii mecanice, compensatorul forţei axiale de apăsare, un subansamblu optico-electronic care asigură sincronizarea mişcării de rotaţie pentru un ciclu de analiză, un dispozitiv de control şi etalonare a aparatului, traductorul forţei de apăsare şi blocul electronic de comandă. De asemenea, schema este completată cu un înregistrator şi un integrator pentru trasarea curbelor şi integrarea lor.

Subansamblul pentru amortizarea oscilaţiilor mecanice este necesar deoarece un lanţ cinematic rigid ar da curbei un aspect neconcludent pentru reprezentarea forţei medii de apăsare, respectiv, a momentului de torsiune. Vibraţiile mecanice pot apare datorită unor factori ca: grosimea neuniformă a peliculei de adeziv, acumularea resturilor de material pe flancurile filetului, neomogenitatea adezivului etc. Amortizorul de oscilaţii mecanice are cîteva domenii de lucru, iar introducerea în circuit a celui adecvat se face în funcţie de valoarea momentului de torsiune efectiv.

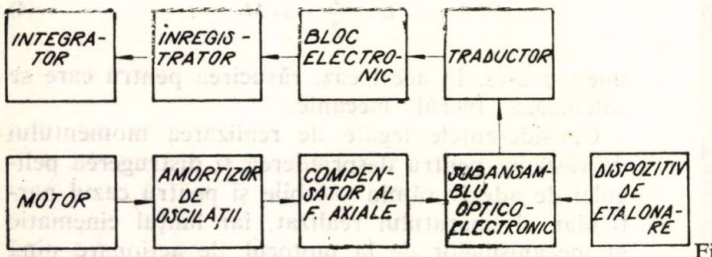


Fig. 4. Schema — bloc a aparatului.

Compensatorul forţei axiale contribuie la eliminarea erorilor de măsurare a momentului de torsiune datorat unei componente axiale a forţei de apăsare ce apare la o rotaţie completă a şurubului. Componenta axială a forţei, deşi uneori destul de redusă faţă de cea tangenţială, introduce erori destul de însemnate, influenţînd cunoaşterea corectă a caracteristicilor adezivului utilizat. Eliminarea componentei axiale a forţei se face obligînd piuliţa să înainteze, în acelaşi sens, cu un pas egal cu al filetului de pe axul principal.

Ansamblul optico-electronic este construit pentru a da o serie de impulsuri pe durata unei rotaţii complete a şurubului în scopul aprecierii comportării adezivului în diverse zone de lucru, adică, prin împărţirea curbei (fig. 5) într-o serie de segmente egale, se poate aprecia comportarea adezivului, atît în zona elastică de deformare, cît şi în cea plastică. Schema acestui subansamblu, pe de o parte dă posibilitatea trasării unor puncte pe curbă la orice valori unghiulare, iar pe de altă parte, prin el se poate lungi durata de probă peste 360°C, dacă este cazul.

Traductorul tensiometric face legătura dintre capul de prindere al piuliţei şi blocul electronic de amplificare şi prelucrare a semnalului în scopul trasării curbei efortului unitar pe durata unei probe.

Subansamblul de etalonare şi verificare periodică a aparatului, precum şi înregistratorul şi integratorul curbei completează schema şi îi conferă largi posibilităţi de cuplare la un calculator.

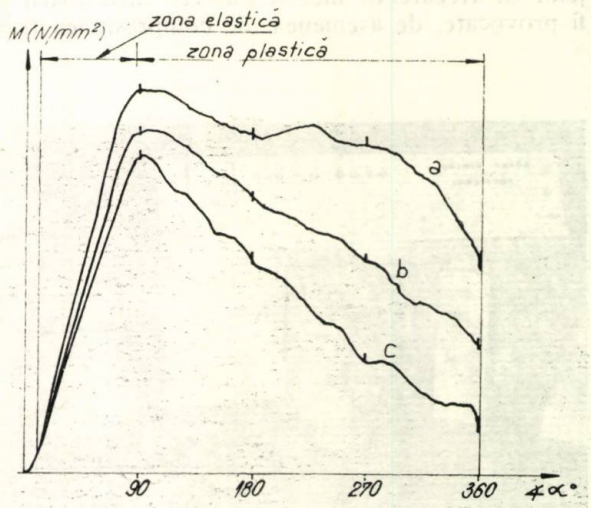


Fig. 5. Variaţia momentului de torsiune specific, în funcţie de unghiul de rotaţie.

Performanţele aparatului. Concluzii

Aparatul pentru măsurarea rezistenţei la forfecare a peliculei de adeziv, conceput şi realizat în cadrul Institutului ICPAO Mediaş se utilizează la cercetarea calităţii adezivilor utilizaţi, cu precădere, în ramura construcţiilor de maşini pentru înlocuirea unor metode de blocare a piuliţelor pe şuruburi sau la alte tipuri de îmbinări menţionate.

Din familia de curbe trasate în figura 5 pentru trei tipuri de adezivi, se pot trage o serie de concluzii cum ar fi:

a) raportul dintre zona de deformaţie elastică şi cele plastice pe durata unui ciclu de încercare (360°C), este aproximativ constant, dar comportarea adezivilor este totuşi diferită;

— curba *a* reprezintă cazul unui adeziv cu un moment de torsiune relativ mare, la care zona de deformaţie elastică se întinde pînă la un unghi de circa 90°C, iar în zona de deformaţie plastică valoarea momentului variază destul de mult în funcţie de gradul de aglomerare a resturilor de adezivi;

— curba *b* reprezintă categoria de adezivi, la care momentul de torsiune, după ce atinge o valoare maximă, provoacă desprinderea pe o zonă ceva mai lată, dar la care aglomerările de material pe filet nu produc variaţii ale momentului de torsiune şi curba scade mereu;

— în cazul curbei *c*, momentul de torsiune are un maxim mai mic, dar şi zona pe care el rămîne la valoarea maximă este redusă, ceea ce înseamnă că piuliţa, după ce s-a desprins de pe şurub, nu mai întîmpină rezistenţă şi se desface destul de repede.

Profilul unei curbe indică, în final, gradul de asigurare a unei îmbinări filetate realizate cu un anumit tip de adeziv [4—5].

b) pentru obţinerea unor date concludente ale rezistenţei peliculei de adeziv, proba de reproductibilitate se face cu o serie de şuruburi (min. 10) alese după mărimea interstiţiilor, respectiv, a toleranţei cerute de standardele în vigoare pentru ansamblul şurub-piuliţă. Rezistenţa la desprindere creşte cu scăderea valorii interstiţiilor [6].

c) alt parametru de control al calităţii adezivilor utilizaţi este viscozitatea acestora, cu consecinţele care decurg din posibilitatea pătrunderii adezivilor în spaţiile de toleranţă dintre şurub şi piuliţă, ştiind că rezistenţa la desprindere scade cu grosimea stratului de adeziv;

d) nu trebuie neglijate nici alte calităţi ale adezivilor ca: timpul de întărire, necesitatea utilizării unor acceleratori de polimerizare, durata maximă de rezistenţă a peliculei de adeziv etc., care, în final, dau valoarea de utilizare a produsului prezentat;

e) aparatul, prin dispozitivul de etalonare şi control periodic a rezultatelor obţinute, atestă calitatea adezivilor sintetizaţi în cadrul institutului, dînd posibilitatea corectării lor cu materiale care să le confere calitatea cerută de standardele în vigoare [6].

f) prin combinarea unor subansamble prezentate în schema-bloc (fig. 4), se asigură aparatului o gamă largă de posibilităţi de cercetare, de la variaţia vitezei de rotaţie a piesei de probă, la o funcţionare fără vibraţii parazite a axului principal şi, apoi, o traducere corectă a forţei de apăsare în semnal electric şi trasarea caracteristicilor produsului, prin integrarea curbelor obţinîndu-se lucrul mecanic cheltuit pentru desprinderea piuliţelor la o rotaţie completă [7—9].

Bibliografie

1. TRIPA, M., „Rezistenţa materialelor", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967.
2. REŞATOV, D. N. „Organe de maşini", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963.
3. BANDA, M. şi colab. „Adezivi sintetici moderni", Ed. tehnică, 1967.
4. • • • Kontrolle Analytik und Prüftecknik, Leinfelden-Echterdingen, R.F.G., nr. 1—2, 1987, p. 65.
5. • • • Kontrolle Analytik und Prüftecknik, Leinfelden-Esterdingen, R.F.G., nr. 10, 1986, p. 21.
6. • • • STAS 12310/2, 1985; 12310/3, 1985.
7. SABIN, S. şi colab. Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 5, 1977, p. 549.
8. SABIN, S. şi colab., Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 1. 1972, p. 53.
9. SABIN, S. şi colab., Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 8, 1986, p. 706.

Intrat în redacţie: 21.VI.1988

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurilor și reacțiilor chimice

XIII. Matrici de reacție pentru ruperea și formarea legăturilor monoelectronice

C.Z: 541.5

Legătura monoelectronică asigură legarea a două specii atomice printr-un singur electron, formînd molecule de tipul $(A_i \cdot A_j)^+$. În acest agregat electronul se delocalizează între două gropi de potențial create de cîmpul coulombian al moleculelor atomice. Aceeași delocalizare se produce și în cazul legăturii covalente, unde ambii electroni de legătură au spini opuși și se repartizează pe același nivel de energie. Matricile de reacție care descriu scindarea sau formarea legăturilor semicovalente diferă de aceleași matrici din cazul legăturilor covalente numai prin multiplicarea cu scalarul 1/2 (un singur electron la doi atomi).

The one-electron bond ensures the binding of two atom species by one electron, with the formation of $(A_i \cdot A_j)^+$ type molecules. In this assembly the electron is delocalized between two potential wells created by the Coulombian field of atomic molecules. The same delocalization is produced also for the covalent bond, where the bonding electrons with opposite spins are distributed on the same energy level. The reaction matrices describing the dissociation or the formation of the one-electron bonds differ on the same matrices in the case of covalent bonds by the multiplication with the scalar 1/2 only (an electron per two atoms).

Одноэлектронная связь состоит в связывании двух атомных специй при помощи одного электрона с образованием молекул типа $(A_i \cdot A_j)^+$. В этом агрегате электрон делокализуется между двумя ямами потенциала, создаваемыми кулоновым полем атомных молекул. Такая же делокализация происходит и в случае ковалентной связи, в которой оба связующих электрона имеют противоположные спины и распределяются на том же энергетическом уровне. Матрицы реакций, описывающие разрыв или образование одноэлектронных связей отличаются от подобных матриц для случая ковалентных связей лишь умножением на скаляр 1/2 (один электрон на два атома).

O problemă de bază în interpretarea problemelor structurale ale chimiei este reprezentată de legătura chimică, în general, și de legătura covalentă, în deosebi. În lucrări anterioare [1, 2] au fost descrise schemele de reacție în care este implicată ruperea legăturilor covalente și au fost descrise aceste procese cu ajutorul unor reprezentări matematice riguroase, în special prin metoda matricilor de reacție. Ca urmare a acestui procedeu s-a găsit că pe baza matricilor de reacție a două perechi de procese monoelectronice, și anume redox și colhom (*col*igare-*hom*oliză), se pot compune matricile de reacție care corespund marii majorități a reacțiilor chimice din chimia anorganică și, mai ales, din chimia organică. Folosind reprezentarea matricială a structurilor și transformărilor chimice, este posibil să se întocmească programe de calcul care corespund sistemelor-expert în modelarea proceselor care au loc în interacțiunile atomo-moleculare [3, 4]. În plus, pe această cale, s-a arătat [5] că este posibilă o schemă riguroasă de fundamentare matematică a cvasitotalității reacțiilor chimice.

În cadrul acestei interpretări, un loc special îl ocupă agregatele biatomice în care legătura chimică nu mai este formată prin punerea în comun a cîte unui electron de la fiecare atom, ci este realizată de procesul de delocalizare a unui electron între ambele componente ale agregatului molecular. În cazul formațiilor foarte simetrice, cum sînt moleculele ionice H_2^+ și He_2^+, nu se poate atribui electronul de legătură unuia sau altuia dintre atomii componenți, dar, în acest fel, fiecărui component îi revine formal doar o jumătate din electronul de legătură. În această lucrare, legăturile monoelectronice a două specii atomice au fost denumite și legături semicovalente.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM—București.

Atît legătura covalentă, cît şi cea monoelectronică sugerează rolul „gluonic" al electronului în agregarea atomilor din structurile moleculare, dar nu printr-un proces de echilibrare culombiană statică, ci printr-un fenomen de delocalizare dinamică produs de tranziţia cuantică prin bariere de potenţial. În comparaţie cu gluonii propriu-zişi care leagă particulele subatomice şi sînt întotdeauna particule bosonice, electronii au o valoare semiîntreagă a momentului unghiular de spin şi, prin urmare, sînt fermioni. Formarea şi stabilitatea legăturii dintre particulele cu masă mare — în procesele chimice dintre atomi — sînt realizate prin procesul de delocalizare a electronului, care, în acest fel, aparţine ambelor specii atomice; între acestea din urmă, după o interpretare cuantică simplificată, oscilează prin fenomenul de tunelare cuantică [6] perechea de electroni sau electronul de legătură.

În această lucrare, cu ajutorul formalismului matricial, se arată că denumirea de legătură semicovalentă este formal justificată prin aceea că se descrie prin scheme şi matrici de reacţie similare cu acelea care corespund legăturilor covalente propriu-zise, dar care sînt multiplicate cu scalarul 1/2.

1. Delocalizarea electronului şi legătura monoelectronică

În teoria cuantică a cîmpului, forţele de interacţiune între particule sînt purtate printr-un proces de schimb al unor particule „virtuale". Prin teoria menţionată, s-a stabilit că în cazul forţelor care acţionează la distanţe foarte mari particulele purtătoare sînt fără masă de repaus, iar forţele care intervin la distanţe mai mici sînt purtate de particule cu masă. După teoria cuantică a gravitaţiei, forţa care îi corespunde rezultă, de asemenea, din schimbul unor particule virtuale numite gravitoni. Aceştia trebuie să nu aibă masă de repaus, deoarece gravitaţia este forţa care acţionează la cele mai mari distanţe. Spinul gravitonului trebuie să fie un număr întreg cu soţ, ca 0, 2, 4, întrucît, pentru valorile fără soţ, schimbul de bosoni ar da naştere la forţe de repulsie. Spinul 2 pentru bosonii gravitoni este în acord cu toate datele observate. În cazul forţei electrice, respingerea între doi electroni, de exemplu, se manifestă prin emisia fotonilor, care sînt absorbiţi de un alt electron. Asemenea particule sînt virtuale datorită faptului că nu se pot observa direct, timpul lor de tranziţie fiind prea scurt.

Forţele ce intervin la distanţe mici sînt purtate de particule cu masă. În cazul forţelor nucleare (10^{-12} cm), mezonii *pi*, cu o masă de 300 de ori mai mare ca aceea a electronului, acţionează între doi protoni. La o scală mai redusă a distanţelor (10^{-13} cm), protonul, neutronul şi mezonul *pi* sînt constituiţi din cuarci. În acest model, forţa tare rezultă din schimbul între cuarci al particulelor numite gluoni, care sînt particule foarte grele cu spinul egal cu 1.

În teoria cuantică a cîmpului există o corelaţie strînsă între spinul unei particule şi statistica ce descrie stările dintr-un ansamblu de asemenea particule identice. În cazul particulelor care poartă cele patru forţe menţionate, spinul este întotdeauna întreg, ceea ce conferă acestor particule caracterul de bosoni. Caracteristica principală a statisticii Bose este că indică o probabilitate mare ca unul sau mai mulţi bosoni să ocupe acelaşi punct în spaţiu sau aceeaşi stare cuantică, ceea ce conduce la aspecte caracteristice pentru efectele observabile macroscopic. De exemplu, lumina laserului este o suprapunere de mai mulţi fotoni cu aceeaşi energie şi direcţie.

Cealaltă categorie, a fermionilor, este formată din particule identice cu spinul semiîntreg: 1/2, 3/2, 5/2. Caracteristica principală a particulelor descrise de statistica Fermi este că în acest caz particulele se supun principiului excluziunii al lui Pauli, după care doi fermioni identici nu pot ocupa acelaşi punct în spaţiu, sau, într-un mod mai general, aceeaşi stare cuantică. Prin această proprietate a fermionilor se pot interpreta structurile atomice cu păturile electronice pe care le conţin şi care conferă, în cele din urmă, proprietăţile chimice ale elementelor. Dacă ar fi bosoni, toţi electronii s-ar situa pe nivelul de energie cel mai coborît, iar în masa materiei, la densităţi mai mari, principiul excluziunii ar fi cauza forţelor repulsive dintre fermionii identici. Tot în acest fel se explică stabilitatea stelelor neutronice şi a acelora de tipul pitic alb, care altfel ar colapsa în găuri negre sub acţiunea forţei de gravitaţie.

Deşi particule fermionice, electronii sînt aceia care asigură legătura chimică prin care sînt reunite două specii atomice prin legături covalente. Din cauza principiului excluziunii al lui Pauli, rezultă că într-o legătură covalentă nu pot participa mai mult de doi electroni, iar aceştia trebuie să aibă valori opuse ale momentului unghiular de spin.

O interpretare simplificată, dar corectă din punct de vedere fizic, este să se considere electronul ca un fluid care poate umple una sau mai multe boxe. Fiecare boxă reprezintă groapa de potenţial creată de cîmpul culombian al nucleului atomic. În acest fel, regiunea dintre atomi reprezintă o barieră de potenţial prin care electronul suferă o tranziţie printr-un proces de tunelare cuantică. Dacă atomul este reprezentat ca o boxă (fig. 1), tot fluidul electronic este colectat acolo (*a*), dar se transferă parţial, prin delocalizare, într-o a doua boxă apropiată (*b*). Întrucît acest transfer reprezintă un proces dinamic, determinat de o viteză anumită de tunelare, cele două boxe sînt legate, ceea ce conferă electronului rolul de „gluon" al legăturii chimice, dar nu printr-un proces static de atracţie culombiană, ci printr-un proces cinetic de delocalizare. Problema stabilităţii este, deci, rezolvată prin factori energetici. Astfel, în cazul localizat (*a*), în conformitate cu statistica Fermi, după care pe acelaşi nivel de energie nu se pot situa două particule identice, limita superioară a nivelului Fermi are o valoare mai ridicată. Prin procesul de delocalizare, nivelul Fermi scade considerabil, la circa 1/2 din valoarea precedentă, şi această scădere este factorul energetic care asigură agre-

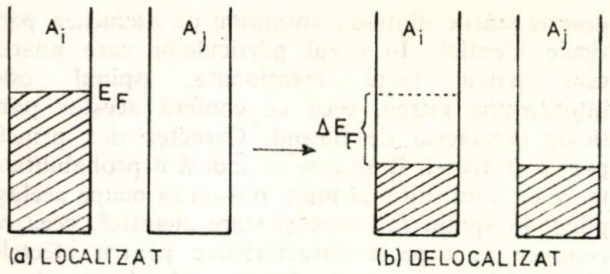


Fig. 1. Formarea unei legături covalente prin delocalizarea fluidului electronic între două boxe de potențial. Valoarea ΔE_F exprimă diferența nivelelor Fermi de la starea localizată *(a)*, la starea delocalizată *(b)*.

gatului molecular format stabilitatea necesară. Problema a fost tratată cantitativ cu ajutorul potențialului de dublu minim [7].

Cu ajutorul acestui model se poate reprezenta atît o legătură monoelectronică ce se găsește în molecule de tipul H_2^+ sau He_2^+, cît și o legătură dielectronică de tipul aceleia din molecula H_2.

În figura 2 sînt reprezentate speciile chimice H și H^+ situate la o distanță mare (*a*), astfel încît lungimea undei asociate electronului este considerabil mai mică decît această distanță. De aceea, electronul rămîne localizat pe specia H, avînd aici înălțimea maximă a nivelului Fermi. Dacă distanța între protoni se micșorează (*b*) și ajunge la ordinul de mărime al lungimii de undă asociate electronului, acesta pătrunde prin efect tunel în groapa de potențial, iar prin acest proces de delocalizare electronul rămîne doar un timp limitat, dependent de viteza de tunelare între cele două minime ale potențialului. Ca urmare a procesului de delocalizare, nivelul Fermi se egalează între cele două gropi de potențial, și prin aceasta nivelul Fermi coboară considerabil, așa cum s-a arătat în figura 1, stabilizînd formația moleculară constituită.

Este important să se noteze că molecula H_2^+ nu se poate considera ca un ansamblu de două sarcini pozitive stabilizat de atracția culombiană prin intermediul electronului situat la distanță egală între cei doi protoni. Stabilizarea sistemului este produsă de delocalizarea sarcinii negative sub influența potențialului cu dublu minim, creat de două sarcini pozitive. Prin scăderea nivelului Fermi, se realizează concordanța cu teorema virialului. Porțiunea superioară a fluidului electronic se distribuie peste zonele superficiale din gropile de potențial cărora le corespunde o energie cinetică scăzută. Prin această configurație, constituită de cîmpurile culombiene, energia potențială și chiar cea totală au fost micșorate, însă s-a produs o creștere în energia cinetică, datorită contracției fluidului electronic în jurul nucleelor. Acest rezultat este în acord cu calculele lui Ruedenberg [8] asupra contracției orbitalilor.

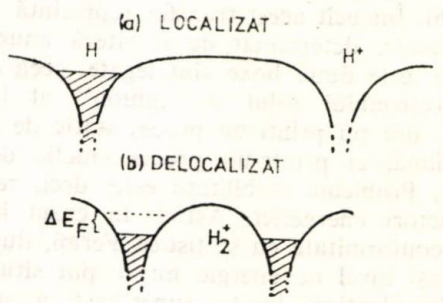


Fig. 2. Formarea unei legături monoelectronice între atomul de hidrogen (H) și proton (H^+) *(a)*, conducînd la molecula ionică H_2^+ *(b)*:

a — starea localizată cu speciile H și H+ separate. — starea delocalizată cu speciile chimice legate.

Modelul prezentat pentru legătura monoelectronică din H_2^+ se poate aplica și la legătura covalentă dielectronică din molecula H_2, după cum rezultă din figura 3. Într-adevăr, dacă se ține seamă de principiul excluziunii al lui Pauli, doi electroni pot să existe pe același nivel energetic în situația în care se deosebesc prin direcția spinului (fig. 3, *a*).

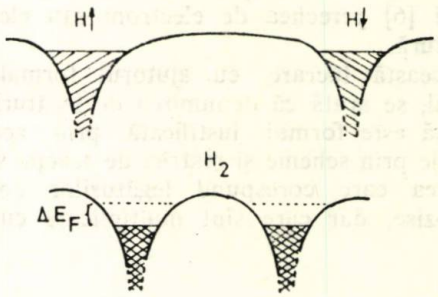


Fig. 3. Formarea unei legături dielectronice (covalente) între doi atomi de hidrogen.

Numai în acest fel poate să existe o atracție între cei doi electroni, în ciuda forțelor culombiene de respingere. Se formează în acest caz două fluide electronice cu două suprafețe Fermi la același nivel energetic. Pe măsură ce atomii de H se apropie, cele două fluide se întrepătrund și, astfel, ambele suprafețe scad la un nivel energetic mai coborît (fig. 3, *b*). Prin această scădere molecula se stabilizează, dar, în comparație cu cazul din figura 2, procesul este aici de două ori mai puternic, fiecare dintre cei doi electroni aducîndu-și contribuția lui separată. Totuși, energia de respingere culombiană micșorează energia de vibrație a punctului zero (2,65 eV pentru H_2^+ și 4,48 eV pentru H_2) și mărește distanța interatomică.

Un alt exemplu este acela al moleculei ionice He_2^+ (fig. 4). În acest caz, gropile de potențial conțin ambele fluide electronice. Dar în timp ce pe specia He se localizează doi electroni cu spini opuși, pe specia He^+ se localizează un singur elec-

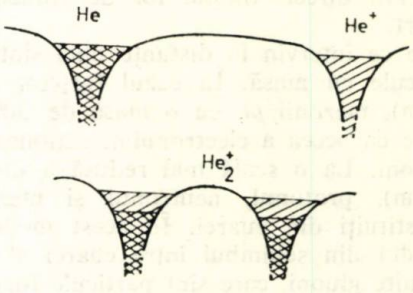


Fig. 4. Formarea moleculei ionice He_2^+ printr-o legătură monoelectronică.

tron. Prin micşorarea distanţei dintre nucleele de He, cei trei electroni se delocalizează uniform în vecinătatea ambelor nuclee. Legătura astfel formată este de 3,10 eV şi, deci, are o tărie similară cu aceea a H_2^+. În ambele cazuri, această valoare corespunde echilibrului dintre forţele electrice de atracţie şi respingere. Interacţiunea de delocalizare atractivă, efectuată, de exemplu, de electronul cu spinul în jos, este însoţită de repulsia datorată celorlaţi doi electroni, cu spinul în sus. Repulsia rezultată din principiul excluziunii al lui Pauli, împinge electronul pe nivele de energie cinetică mai ridicate, în timp ce densităţile de sarcină ale spinilor cu aceeaşi direcţie încep să se întrepătrundă.

În moleculele de H_2^+ şi H_2 nu există o asemenea repulsie, şi astfel se poate explica de ce energia de delocalizare este mai mare în He_2^+, decît în H_2^+. În acest fel, stabilitatea sistemului poate să crească, datorită atracţiei mai mari dintre electroni şi nuclee.

Spre deosebire de molecula ionică He_2^+, în molecula neutră prezumptivă He_2 distribuţia sarcinii electronice ar rămîne aceeaşi, indiferent de distanţă. Din acest motiv, nu există posibilitatea coborîrii nivelului Fermi prin delocalizarea electronică şi urmarea este că o moleculă He_2 nu se poate forma.

2. Legătura monoelectronică

O legătură covalentă se formează prin intermediul a doi electroni care sînt puşi în comun între două specii chimice identice sau diferite $A_i - A_j$. Dacă, însă, cele două specii atomice sînt legate prin intermediul unui singur electron, se poate spune că molecula ionică rezultată $(A_i \cdot A_j)^+$ este formată printr-o legătură monoelectronică. Astfel, după cum s-a arătat, moleculele H_2^+ şi He_2^+ se includ în acest tip de legătură. Procesele de rupere şi formare a legăturii monoelectronice sînt similare cu aceleaşi procese în cazul legăturii covalente.

3. Disocierea electrofugă atom-ion

Se consideră molecula ionică $(A_i \cdot A_j)^+$ care se disociază de partea speciei A_j într-un atom şi un ion:

$$(A_i \cdot \} A_j)^+ \longrightarrow {}^{\cdot}A_i + A_j^+ \qquad (1)$$

Această disociere este de tip electrofug, deoarece electronul de legătură trece de partea speciei A_i.

Ca exemplu practic se pot lua reacţiile:

$$(\overset{i}{\mathrm{H}} \cdot \{ \overset{j}{\mathrm{H}})^+ \longrightarrow \overset{i}{\cdot\mathrm{H}} + \overset{j}{\mathrm{H}}^+ \qquad (2)$$

$$(\overset{i}{\cdot\mathrm{He}} \cdot \{ \overset{j}{\cdot\mathrm{He}})^+ \longrightarrow \overset{i}{\mathrm{He}} + \overset{j}{\cdot\mathrm{He}}^+ \qquad (3)$$

şi, de asemenea, molecula ionică ipotetică care ar suferi reacţia:

$$(\overset{i}{\mathrm{H}} \cdot \{ \overset{j}{\mathrm{Li}})^+ \longrightarrow \overset{i}{\cdot\mathrm{H}} + \overset{j}{\mathrm{Li}}^+ \qquad (4)$$

În formă matricială reacţiile (1), (2) şi (4) se pot scrie după cum urmează:

$$\begin{pmatrix} i & j \\ 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} & \\ 1 & -1/2 \\ -1/2 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & j \\ 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (5)$$

iar reacţia (3) astfel:

$$\begin{pmatrix} i & j \\ 1 & 1/2 \\ 1/2 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} & \\ 1 & -1/2 \\ -1/2 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & j \\ 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (6)$$

În toate cazurile (1) — (4) se produce aceeaşi transformare descrisă de matricea de reacţie:

$$R_1 = \begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ -1/2 & 0 \end{pmatrix} \qquad (7)$$

Elementele matriciale fracţionare rezultă din faptul că două specii chimice sînt legate printr-un singur electron, ceea ce revine la 1/2 electron per specie atomică.

4. Asocierea electrofilă atom-ion

Procesul de asociere electrofilă este descris de schema de reacţie (1), care decurge în sens invers:

$${}^{\cdot}A_i + A_j^+ \longrightarrow (A_i \cdot A_j)^+ \qquad (8)$$

Exemplele practice sînt aceleaşi ca în cazul precedent, dar în sens invers. În mod analog, se deduce că transformarea chimică este descrisă de următoarea matrice de reacţie:

$$R_2 = \begin{pmatrix} -1 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \qquad (9)$$

care arată că specia A_i pune în comun un electron cu specia A_j pentru a forma o legătură monoelectronică.

5. Disocierea nucleofugă ion-atom

Se consideră din nou molecula ionică $(A_iA_j)^+$, în care, însă legătura se rupe de partea speciei A_i:

$$(A_i \} \cdot A_j)^+ \longrightarrow A_i^+ + {}^{\cdot}A_j \qquad (10)$$

În acest fel, specia A_i^+ căpătînd o sarcină pozitivă, reacţia de disociere este de tip nucleofug.

Ca exemplu se pot da aceleaşi reacţii (2) — (4), în care electronul trece la specia A_j; pentru moleculele simetrice apar aceleaşi specii. Reacţia (4) conduce, însă, la produşi de reacţie diferiţi:

$$(\overset{i}{\mathrm{H}} \} \cdot \overset{j}{\mathrm{Li}})^+ \longrightarrow \overset{i}{\mathrm{H}}^+ + \overset{j}{\cdot\mathrm{Li}} \qquad (11)$$

O altă reacţie, de data aceasta reală, în care speciile rezultate sînt diferite, este reprezentată de disocierea moleculei izotopice $(H \cdot D)^+$:

$$(\overset{i}{\mathrm{H}} \} \cdot \overset{j}{\mathrm{D}})^+ \longrightarrow \overset{i}{\mathrm{H}}^+ + \overset{j}{\cdot\mathrm{D}} \qquad (11a)$$

În formă matricială, reacţiile (10), (11) şi (11 a) se scriu astfel:

$$\begin{pmatrix} i & j \\ 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} & \\ 0 & -1/2 \\ -1/2 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & j \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (12)$$

Matricea de reacție a procesului de disociere nucleofugă este, deci:

$$R_2 = \begin{pmatrix} 0 & -1/2 \\ -1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

6. Asocierea nucleofilă ion-atom

Schema de reacție pentru asocierea nucleofilă în cazul legăturii monoelectronice exprimă punerea în comun a unui singur electron între o specie ionică și una atomică:

$$A_i^+ + \cdot A_j \longrightarrow (A_i \cdot A_j)^+ \quad (14)$$

Și în acest caz numai speciile diferite se deosebesc și prin urmare se poate lua ca exemplu practic reacția (11) în sens invers:

$$\overset{i}{H}^+ + \cdot\overset{j}{Li} \longrightarrow (\overset{i}{H} \cdot \overset{j}{Li})^+ \quad (15)$$

Matricea de reacție corespunzătoare reacției de asociere nucleofilă ion-atom este:

$$R_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & -1 \end{pmatrix} \quad (16)$$

Această matrice arată formarea unei legături între două specii chimice, deci, a unei legături monoelectronice.

7. Procese primare în cazul legăturii monoelectronice

Cele patru matrici de reacție $R_1 - R_4$ pot fi scrise sub forma unor matrici cu elemente formate din întregi și înmulțite cu scalarul 1/2:

$$R_i = \frac{1}{2} R_j \quad (17)$$

În acest fel se regăsesc cele patru matrici de reacție care descriu transformările corespunzătoare proceselor heterolitice obișnuite, cu implicarea unei legături dielectronice. În lucrări anterioare [5], a rezultat că aceste matrici apar ca o sumă a matricilor de reacție virtuale ce descriu două procese monoelectronice. În mod formal se pot considera două matrici similare elementare și în cazul proceselor de scindare sau de formare a legăturii monoelectronice. Dar, cum aceste procese ar implica semielectroni, matricile corespund doar unor procese pur virtuale.

În cazul proceselor redox, aceste matrici sînt:

$$R_{ro} = \pm 1/2 \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

Iar în cazul proceselor colhom:

$$R_{ch} = \pm 1/2 \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Nu pot, să existe însă, procese chimice care să fie descrise de asemenea matrici; dar din punctul de vedere al operațiilor matematice formale ele pot fi luate ca simboluri operabile de compunere a proceselor implicate în legătura monoelectronică. Se menționează că în cazul în care s-ar considera un schimb de sarcini între două molecule ionice de tipul $(A_i \cdot A_j)^+$ s-ar obține un centru de reacție cu patru atomi, ceea ce exclude posibilitatea de a descrie pe această cale procesele elementare semielectronice.

Bibliografie

1. CĂLUȘARU, A., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 5, 1987, p. 373; nr. 6, p. 461; nr. 8, p. 653.
2. CĂLUȘARU, A., „Representation of Chemical Structures by Matrices and Computer Algorithms", Chap, 32, în: „Heat and Mass Transfer" Vol. 3 (ed. N. P. Cheremisinoff,), Gulf Publishers, Huston, London. Paris, Tokyo, 1989, p. 1 197.
3. FRIEDRICH, J. și UGI, I, J. Chem. Research, 1980 (S), p. 70; (M), 1980, p. 1 301–1 380, 1 401–1 497, 1 501–1 550.
4. CĂLUȘARU, A., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 12, 1987, p. 1 067.
5. CĂLUȘARU, A., Rev. Roum. Chim., **33**, 1988, p. 921.
6. NORHOLM, S., J. Chem. Education, **65**, 1988, p. 581.
7. CĂLUȘARU, A, și APOSTOL, M., Rev. Roum. Chim., **33**, 1988, p. 25.
8. RUEDENBERG, K., Rev. Mod. Phys., **34**, 1962, p. 326.

Intrat în redacție: 11.V.1989

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A α-F_2O_3 PENTRU FERITE

Brevet R.S.R. nr. 94019

Procedeul de obținere a α-F_2O_3 pentru ferite folosite în industria electrotehnică se desfășoară prin tratarea unei soluții apoase de sulfat feros cu amoniac în prezența unor săruri cuaternare de amoniu, la temperatura de 60–90°C.

Conform procedeului descris, în scopul obținerii unui oxid de fier cu o suprafață specifică de 3–6 m²/g, dimensiunile particulelor 0,5 μ de formă sferică, magnetita rezultată la faza de precipitare se usucă și se calcinează 24 h la 150°C, 24 h la 250°C și apoi se ridică temperatura la 500°C cu o viteză medie de 2,3°/min și se menține această temperatură timp de 1 h, după care se ridică temperatura la 750°C cu o viteză medie de 1,15°/min și se menține această temperatură timp de 2 h; apoi se răcește materialul în cuptor, cu o viteză medie de 1,2°/min.

Aplicarea invenției, prezintă avantajul că se obține un produs finit cu parametri superiori: suprafață specifică, reactivitate, omogenitate, forma și dimensiunile particulelor contribuind astfel la mărirea reproductibilității șarjelor de ferite.

Cerere de brevet nr. 122705
Data înregistrării: 25.03.1986
Data publicării: 30.04.1988
Int. Cl.[4]: CO1G49/02

Solicitant: Institutul de Cercetare și Proiectare, Inginerie Tehnologică și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase, București
Titular: Combinatul de Produse Sodice, Ocna—Mureș

VSEVOLOD RADCENCO

Considerații privind teoria fenomenologică generală a interacțiunilor politropice conservative

I. Interacțiuni în sisteme mecanice

C.Z.: 536.7

În lucrare este propusă ecuația politropei generale, Px^n, de legătură între forța (intensitatea) generalizată P și coordonata generalizată x, prin intermediul exponentului politropic $n \in (-\infty, +\infty)$, care exprimă gradul de intensitate al interacțiunii considerate. Prin particularizarea lui n rezultă interacțiunea de intensitate constantă ($n = 0$), gravitațională ($n = 2$), elastică liniar ($n = -1$) etc. Pe baza unui potențial generalizat Px se precizează, prin analogie termodinamică, lucrul mecanic al interacțiunii conservative $L_{1-2} = -\Delta(Px)/(n-1)$. Prin aplicarea principiului superpoziției politropelor, devine posibilă fundamentarea mai rațională a unor interacțiuni complexe, de tipul interacțiunii moleculare, definite de exponenți politropici $n = 13$ pentru repulsie și $n = 7$ pentru atracție moleculară.

The paper proposes the polytropic general equation, Px^n, of the link between the P generalized force (intensity) and the x generalized coordinate, by means of the $n \in (-\infty, +\infty)$ polytropic exponent expressing the degree of intensity of the considered interaction. By the particularization of n the interaction of the constant ($n=0$), gravitational ($n=2$), linear elastic ($n=-1$) intensities have been obtained. On the basis of a Px generalized potential, the mechanical work of the conservative interaction $L_{1-2}=-\Delta(Px)/(n-1)$ is determined by thermodynamic analogy. The application of the polytrope superposition principle leads to a more rational foundation of a complex interaction of the molecular type defined by the polytropic exponents $n = 13$ for the repulsion and $n = 7$ for the molecular attraction.

В работе предложено уравнение общей политропы, Px^n, связи между обобщённой силой (интенсивностью) P и обобщённой координатой x, посредством политропного показателя $n \in (-\infty, +\infty)$, который выражает степень интенсивности рассматриваемого взаимодействия. При партикуляризации значения получают взаимодействие постоянной интенсивности ($n=0$), гравитационное ($n=2$), линейно эластичное ($n=-1$) и т.д. На основе обобщенного потенциала Px уточняют, по термодинамической аналогии, механическую работу консервативного взаимодействия $L_{1-2}=-\Delta(Px)/(n-1)$. Путём применения принципа суперпозиции политроп становится возможным более рациональное обоснование некоторых сложных взаимодействий типа молекулярного взаимодействия, определяемого политропными показателями $n = 13$ для молекулярного отталкивания и $n = 7$ для молекулярного притяжения.

I. Tipurile interacțiunilor fizice

După cum este cunoscut, procesele fizice care se desfășoară în natură pot fi, în general, descrise pe baza interacțiunilor dintre particule. Datele experimentale acumulate pînă în prezent scot în evidență existența a patru tipuri de interacțiuni fundamentale și anume: interacțiunea gravitațională, interacțiunea slabă, interacțiunea electromagnetică și interacțiunea tare, nucleară și care determină toate forțele cunoscute în Univers. Gradul de intensitate a unei interacțiuni poate fi caracterizat prin raportarea acesteia la interacțiunea „tare" considerată ca unitate-etalon.

Se constată că *interacțiunea gravitațională*, care guvernează sistemele planetare și galactice, este cea mai slabă, avînd un grad de intensitate de 10^{-39}; această interacțiune se manifestă de la distanțe mici la distanțe mari și foarte mari, prin propagare ipotetică, pe baza unei cuante de masă nulă denumită *graviton*. *Interacțiunea slabă* este o interacțiune de contact la distanțe foarte mici, de ordinul a 10^{-17} m, inferioară dimensiunilor nucleare, care sînt de aproximativ 10^{-15} m, intensitatea ei fiind

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Mecanică.

de 10^{-9}, mai redusă decît cea tare; *bosonii vectoriali* sînt purtătorii acestei interacţiuni care se exercită între leptoni şi quarkuri, forţele de interacţiune între particule identice fiind de respingere. *Interacţiunea electromagnetică* se manifestă de la distanţă între toate particulele cu sarcină electrică sau/şi cu moment magnetic; această interacţiune asigură existenţa atomilor, moleculelor şi structurilor cristaline ca sisteme stabile. Intensitatea acestor interacţiuni este de ordinul 10^{-2}, iar *fotonul* este purtătorul acţiunii electromagnetice, care poate fi cuplat cu oricare particulă încărcată, forţele de interacţiune între particule identice fiind, de asemenea, de respingere. În sfîrşit, *interacţiunea tare, nucleară*, conduce la formarea nucleelor tuturor elementelor, prin legarea nucleonilor; ea se exercită între quarkuri, la distanţă mică, prin intermediul *gluonilor*.

Cercetările efectuate în ultimii ani au condus la elaborarea unei teorii unitare a interacţiunilor electromagnetice şi slabe, particulele purtătoare ale acestora fiind *bosonii* vectoriali *W* cu sarcină electrică pozitivă sau negativă şi bosonul vectorial neutru *Z*. Se poate considera deci, că interacţiunile fundamentale din natură se reduc la trei, şi anume: gravitaţională, electro-slabă şi tare. Unificarea, în continuare, a acestor trei interacţiuni, care să coreleze interacţiunile electro-slabe cu cele tari, reprezintă o problemă de perspectivă; dificultăţile sînt accentuate şi de faptul că interacţiunea gravitaţională specifică sistemelor mecanice este singura caracterizată prin forţe de atracţie definite de modelul newtonian. În acest context de preocupări ştiinţifice, problema detectării undelor gravitaţionale se situează în centrul atenţiei unor cercetări care presupun efectuarea de măsurători de înaltă precizie la temperaturi criogenice apropiate de 0 K. Avînd la bază regularitatea ce caracterizează pulsarii, astronomii americani au putut releva o uşoară diminuare a perioadei de rotaţie a acestora, de aproximativ 0,01 μs, adică o încetinire anuală de 76 ms ca urmare a faptului că orice masă în mişcare ar pierde o parte a energiei sale prin emisie de unde gravitaţionale cu viteza luminii. Pentru a reduce influenţa agitaţiei termice a atomilor, de curînd, s-a realizat la Universitatea Stanford un detector care constă dintr-o bară de aluminiu de 3 m lungime răcită la 2 K care poate repera variaţii de 3.10^{-10} m. Se preconizează realizarea unei bare de 50 t şi 12 m lungime capabile să capteze undele gravitaţionale emise de fuziunea unui sistem dublu de găuri negre. Acest detector ar avea o „bătaie" de 600 ani lumină, cuprinzînd în aria sa „vizuală" un milion de galaxii. Reperarea acestor unde gravitaţionale ar constitui un pas important în elucidarea mecanismului atît de complex al interacţiunilor mecanice universale. În acest context de preocupări, la Universitatea din Glasgow a fost iniţiată recent (1987) realizarea unui proiect amplu care ar putea conduce la detectarea undelor gravitaţionale apelînd la o serie de interferometre-laser repartizate într-o structură în formă de L cu lungimea de peste 1 km. La extremităţile şi la mijlocul acestei instalaţii vor fi instalate reperele cu care vor fi măsurate mişcările stelare foarte fine pînă la distanţe de 420 megaparseci.

II. Politropa termodinamică reversibilă

După cum este cunoscut, noţiunile de forţă şi lucru mecanic joacă un rol fundamental în definirea diferitelor tipuri de interacţiuni care caracterizează, din punct de vedere fenomenologic, sistemele fizice şi tehnice. În aceste condiţii, în lucrarea de faţă, se propune o metodologie originală de studiu a interacţiunilor apelînd la analogii termomecanoelectromagnetice axate pe ecuaţia politropei termodinamice reversibile scrise sub forma:

$$pV^n = \text{ct}; \quad \frac{dp}{p} + n\frac{dV}{V} = 0$$

unde: p este presiunea în calitate de parametru intensiv, V — volumul ca parametru extensiv, iar $n \in (-\infty, +\infty)$ reprezintă exponentul politropic termodinamic al evoluţiei descrise de agentul termic considerat gaz perfect.

Lucrul mecanic schimbat cu exteriorul de sistemul termodinamic considerat închis, în care evoluează gazul perfect, este precizat, între altele, de relaţia:

$$L_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{n-1} = -\frac{\Delta(pV)}{n-1}, \text{ [J]}$$

în care produsul pV are semnificaţia energiei potenţiale de presiune sau de dizlocare, respectiv, a lucrului mecanic de curgere.

III. Definirea politropei generale conservative

Studiul interacţiunilor din diferitele domenii ale fizicii scoate în evidenţă existenţa unor produse de mărimi intensive şi extensive avînd caracterul unor energii potenţiale şi care, în continuare, se notează prin Px unde P reprezintă o forţă generalizată, iar x, coordonata generalizată. În aceste condiţii, politropa conservativă generalizată este definită pe baza ecuaţiei:

$$Px^n = \text{ct}; \quad \frac{dP}{P} + n\frac{dx}{x} = 0$$

unde, $n \in (-\infty, +\infty)$ reprezintă un exponent politropic generalizat, avînd diferite semnificaţii fizice sau geometrice, în funcţie de tipul interacţiunii considerate.

Ca urmare, schimbul de lucru al sistemului fizic considerat, care evoluează în condiţii conservative, este precizat de relaţia:

$$L_{1-2} = \int_{x_1}^{x_2} P\,dx = \frac{P_1x_1 - P_2x_2}{n-1} = -\frac{\Delta(Px)}{n-1}$$

în care, exponentul politropic n caracterizează pe plan macroscopic, fenomenologic, intensitatea interacţiunii considerate (fig. 1).

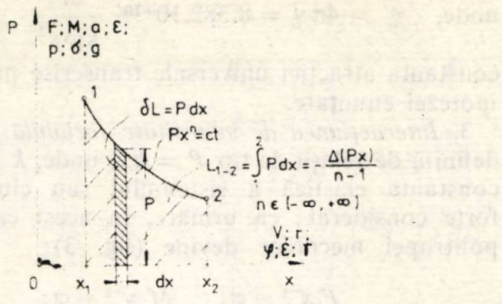


Fig. 1

În continuare, sînt prezentate cîteva dintre interacţiunile curent întîlnite în diferite domenii ale fizicii şi tehnicii.

IV. Studiul unor interacţiuni mecanice politropice conservative

Se consideră că $P = F = ma$, unde: F reprezintă forţa, m, masa corpului, iar a, acceleraţia imprimată acestuia. În domeniul mecanicii clasice newtoniene, masa nu depinde de viteza corpului, astfel că ecuaţia politropei mecanice conservative devine:

$$Fx^n = \text{ct}; \quad \frac{dF}{F} + n\frac{dx}{x} = 0,$$

iar lucrul mecanic schimbat de sistem este precizat de relaţia:

$$L_{1-2} = \frac{F_1x_1 - F_2x_2}{n-1} = -\frac{\Delta(Fx)}{n-1}, \text{ [J]}$$

Întrucît acceleraţia reprezintă forţa specifică, raportată la unitatea de masă, rezultă:

$$ax^n = \text{ct}; \quad \frac{da}{a} + n\frac{dx}{x} = 0;$$

$$l_{1-2} = \frac{a_1x_1 - a_2x_2}{n-1} = -\frac{\Delta(ax)}{n-1}, \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right]$$

În cazul în care corpul execută o mişcare de rotaţie sub acţiunea momentului M al forţei F aplicate la distanţa R faţă de axa de rotaţie, se constată că, întrucît $x = R\varphi$, unde φ este deplasarea unghiulară a corpului, relaţiile de mai sus devin:

$$M\varphi^n = \text{ct}; \quad \frac{dM}{M} + n\frac{d\varphi}{\varphi} = 0;$$

$$L_{1-2} = \frac{M_1\varphi_1 - M_2\varphi_2}{n-1} = -\frac{\Delta(M\varphi)}{n-1}, \text{ [J]}$$

De asemenea, întrucît $M = J\varepsilon$, unde: J reprezintă momentul de inerţie al corpului, iar ε, acceleraţia unghiulară, se ajunge la concluzia că:

$$\varepsilon\varphi^n = \text{ct}; \quad \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} + n\frac{d\varphi}{\varphi} = 0;$$

$$\frac{L_{1-2}}{J} = \frac{\varepsilon_1\varphi_1 - \varepsilon_2\varphi_2}{n-1} = -\frac{\Delta(\varepsilon\varphi)}{n-1}, \text{ [J/(kg.m}^2) = \text{s}^2]$$

Se remarcă existenţa următoarelor interacţiuni mecanice care prezintă interes teoretic şi practic deosebit:

1. *Interacţiunea de intensitate constantă*, caracterizată prin exponentul $n = 0$, astfel că:

$$Fx^0 = \text{ct}; \quad F = \text{ct}; \quad a = \text{ct}; \quad M\varphi^\circ = \text{ct}; \quad M = \text{ct}; \quad \varepsilon = \text{ct};$$

$$L_{1-2} = -\frac{\Delta(Fx)}{0-1} = F(x_2 - x_1) = F.\,\Delta x;$$

$$L_{1-2} = -\frac{\Delta(M\varphi)}{0-1} = M(\varphi_2 - \varphi_1) = M.\Delta\varphi$$

Întrucît $a = \frac{dv}{dt} = \dot{v} = \frac{d^2x}{dt^2} = \ddot{x}$; $\varepsilon = \frac{d\omega}{dt} = \dot{\omega} = \frac{d^2\varphi}{dt^2} = \ddot{\varphi}$

unde: v, ω reprezintă viteza liniară, respectiv, viteza unghiulară a corpului, rezultă relaţiile cunoscute:

$$v = v_0 \pm at; \quad \omega = \omega_0 \pm \varepsilon t$$

$$x = x_0 + v_0t \pm \frac{1}{2}at^2; \quad \varphi = \varphi_0 + \omega_0 t \pm \frac{1}{2}\varepsilon t^2$$

2. *Interacţiunea de intensitate variabilă gravitaţional* este definită de legea atracţiei universale, stabilite de Newton, sub forma:

$$F = \gamma\frac{Mm}{r^2}$$

pe baza legii a treia a lui Kepler:

$$\frac{T^2}{R^3} = \text{ct}$$

unde, $\gamma = 6{,}673\cdot10^{-11}$ N.m^2/kg^2 reprezintă constanta atracţiei universale, T, perioada de rotaţie a unei planete, iar R, raza traiectoriei considerate, aproximativ, o circumferinţă.

Rezultă că interacţiunea gravitaţională respectă ecuaţia politropei de exponent constant $n = 2$:

$$F.r^2 = \gamma Mm = \text{ct}$$

Dacă se notează prin $G = mg$ greutatea corpului m aflat în cîmpul gravitaţional al corpului de masă $M \gg m$, g fiind acceleraţia gravitaţiei la distanţa r între cele două corpuri, rezultă că:

$$G = mg = \gamma\frac{M.m}{r^2}; \quad g.r^2 = g_0r_0^2 = \gamma M = \text{ct}$$

unde: g_0 este acceleraţia gravitaţiei la suprafaţa corpului sferic de rază r_0 şi masă $M \gg m$.

Pentru determinarea lucrului mecanic de îndepărtare uniformă a corpului m aflat în cîmpul corpului M de la distanţa r_1, la r_2, se constată că (fig. 2):

$$L_{1-2} = -\frac{\Delta(Gr)}{n-1} = \frac{G_1r_1 - G_2r_2}{2-1} = m(g_1r_1 - g_2r_2)$$

Pe baza ecuaţiei politropei gravitaţionale, $g_1r_1^2 = g_2r_2^2$, se ajunge la concluzia că:

$$L_{1-2} = \gamma Mm\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

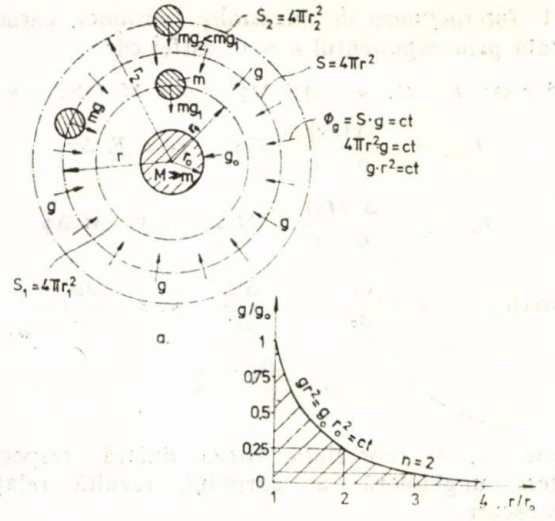


Fig. 2

Considerînd $r_1 = r$, iar $r_2 \to \infty$, se obţine

$$L_{r-\infty} = m\gamma\frac{M}{r} \text{ astfel că: } V = \frac{L_{r-\infty}}{m} = \gamma\frac{M}{r}$$

reprezintă potenţialul cîmpului gravitaţional, distanţa r.

Ca urmare, deci:

$$L_{1-2} = m\left(\gamma\frac{M}{r_1} - \gamma\frac{M}{r_2}\right) = m(V_1 - V_2)$$

unde, $V_1 - V_2$ reprezintă scăderea potenţialului acestui cîmp la deplasarea corpului din poziţia 1 în 2.

Este evident că forţa care acţionează asupra unităţii de masă (forţă specifică) la distanţa r şi care este chiar acceleraţia gravitaţiei se determină pe baza derivaţiei:

$$f = \frac{F}{m} = g = -\frac{\partial V}{\partial r} = \gamma\frac{M}{r^2}, \left[\frac{\text{N}}{\text{kg}} = \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right]$$

În legătură cu exponentul $n = 2$ al politropei mecanice gravitaţionale, se ajunge la concluzia că acesta poate fi dedus pe baza ipotezei, conform căreia, fluxul liniilor de forţă ale cîmpului gravitaţional creat de un corp prin suprafaţa oricărei sfere este constant, adică:

$$\varnothing_g = S \cdot g = 4\pi r^2 g = ct \text{ şi, deci: } gr^2 = ct$$

Observînd prezenţa factorului 4π, care este unghiul solid al sferei în care se exercită acţiunea gravitaţională a masei M, rezultă că legea lui Newton ar putea fi scrisă şi sub forma:

$$G = F = \gamma\frac{Mm}{r^2} = 4\pi\gamma\frac{Mm}{4\pi r^2} = mg$$

astfel încît:

$$g \cdot 4\pi r^2 = g \cdot S = 4\pi\gamma M = \gamma' M = ct$$

unde, $\gamma' = 4\pi\gamma = 8{,}382.10^{-10}\ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}\cdot\text{s}^2}$ reprezintă constanta atracţiei universale transcrise prin prisma ipotezei enunţate.

3. *Interacţiunea de intensitate variabilă liniar* este definită de relaţii de tip $P = kx$, unde, k reprezintă constanta elastică a sistemului sau cîmpului de forţe considerat; ca urmare, în acest caz ecuaţia politropei mecanice devine (fig. 3):

$$F \cdot x^{-1} = ct; \quad M \cdot \varphi^{-1} = ct;$$

$$a \cdot x^{-1} = ct; \quad \varepsilon\varphi^{-1} = ct,$$

exponentul politropic fiind, deci: $n = -1$.

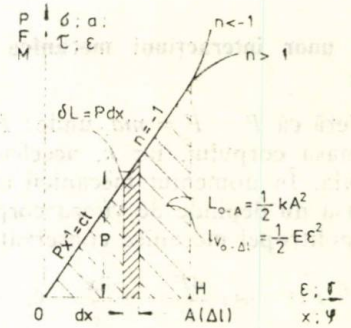


Fig. 3

Din categoria interacţiunilor mecanice liniare descrise de politropa de exponent $n = -1$, fac parte:

a. *Mişcarea oscilatorie armonică* a unui sistem caracterizat prin constanta elastică $k = m\omega^2$, unde, ω reprezintă pulsaţia proprie a sistemului; ca urmare, în acest caz, $Fx^{-1} = m\omega^2$, iar $a \cdot x^{-1} = \omega^2$. Pentru determinarea lucrului mecanic elastic, se consideră că $F_1 = 0$, $x_1 = 0$, $F_2 = kA$, $x_2 = A$ amplitudinea), iar $n = -1$, astfel că:

$$L_{0-A} = -\frac{\Delta(Fx)}{n-1} = -\frac{F_2 x_2}{-1-1} = \frac{1}{2}kA^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$$

care se regăseşte în energia acumulată de sistem în condiţii conservative.

b. *Solicitarea de întindere a unui material elastic*, de tipul oţelului, în domeniul liniar, de proporţionalitate (directă), este controlată de legea lui Hooke: $\sigma = E\varepsilon$, în care, σ reprezintă tensiunea, ε, alungirea relativă, iar E, modulul de elasticitate considerat constant. În aceste condiţii, legea deformării elastice liniare poate fi scrisă sub forma: $\sigma \cdot \varepsilon^{-1} = ct$, fiind, deci, o politropă de exponent $n = -1$. Observînd că $[\sigma] = \text{N/m}^2 = \text{J/m}^3$, expresia lucrului mecanic specific volumic de deformare elastică liniară a unei bare rezultă sub forma:

$$l_{V_0-\Delta l} = -\frac{\Delta(\sigma\varepsilon)}{n-1} = -\frac{\sigma_2\varepsilon_2}{-1-1} = \frac{1}{2}\sigma\varepsilon = \frac{1}{2}E\varepsilon^2 =$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\sigma^2}{\varepsilon}\left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3}\right]$$

Aceasta se regăseşte sub forma energiei specifice de deformare acumulată de bară în condiţii conservative a cărei lungime a crescut prin întindere pînă la $l + \Delta l$.

În aceeaşi categorie de solicitări, se încadrează şi cea de torsiune a unui material elastic, controlată de politropa mecanică de exponent $n = -1$, de tip M. $\varphi^{-1} = \text{ct}$, unde constanta ţine seama de modulul de elasticitate transversală G, astfel că, în acest caz, efortul unitar tangenţial $\tau = G\gamma$ sau $\tau\gamma^{-1} = G = \text{ct}$, γ fiind deformaţia unghiulară relativă.

c. *Imersarea unui corp într-un lichid* se încadrează, de asemenea, în categoria proceselor politropice de exponent $n = -1$, deoarece presiunea exercitată de un lichid creşte liniar cu adîncimea, conform relaţiei: $p = \rho_l gh$, adică: $p \cdot h^{-1} = \rho_l g = \text{ct}$, în care, p este presiunea hidrostatică, ρ_l, densitatea lichidului, iar g, acceleraţia gravitaţiei considerată constantă, independent de h. În aceste condiţii, pentru imersarea unui corp într-un lichid, este necesar un consum de lucru mecanic pentru învingerea forţei arhimedice care creşte cu adîncimea y; dacă se notează cu H înălţimea corpului supus acţiunii de imersare, rezultă că:

$$L_{0-H} = -\frac{\Delta (F_{A_y} y)}{n-1} = -\frac{F_A H}{-1-1} = \frac{1}{2} F_A H =$$

$$= \frac{1}{2} V \rho_l g H = \frac{1}{2} (\rho_l g S) H^2 = \frac{1}{2} k_l H^2$$

în care: F_A reprezintă forţa arhimedică finală cînd $y = H$, S, aria secţiunii transversale a corpului considerat, pentru simplificare, paralelipiped, iar k_l, o constantă de tipul celei elastice.

4. *Interacţiunea de intensitate variabilă neliniar.* Materialele de tipul oţelului, supuse la solicitări de întindere, respectă, iniţial, legea lui Hooke de exponent $n = -1$ (domeniul de proporţionalitate) după care alungirea relativă ε creşte mai rapid decît σ, astfel că exponentul politropic al acestui domeniu elastic dar neliniar este $n > -1$ (domeniul de elasticitate). La limită, cînd $n \to 0$, materialul atinge limita de curgere dar nu se mai comportă elastic, deformarea fiind ireversibilă, neconservativă. În cazul cînd deformarea ar creşte mai lent decît efortul, exponentul politropic al acestui domeniu ar fi $n < -1$. Aspectele enumerate se păstrează şi în cazul solicitării de torsiune a unui material elastic.

5. *Interacţiunea corpurilor solide rigide şi a lichidelor incompresibile* este caracterizată prin menţinerea constantă a volumului, indiferent de forţa de acţiune asupra corpului considerat. În aceste condiţii, ecuaţia politropei mecanice se transcrie sub forma:

$$F^{\frac{1}{n}} x = \text{ct}; \qquad p^{\frac{1}{n}} V = \text{ct}$$

astfel că, pentru un exponent politropic mecanic, $n \to \pm\infty$, indiferent de valoarea forţei sau a presiunii care acţionează asupra solidului, respectiv, a lichidului; coordonata x a unui punct şi, implicit, volumul nu se modifică, astfel că: $x = \text{ct}$ şi $V = \text{ct}$ (fig. 4).

În cazul torsiunii unui corp de tipul fontei, rezultă că ecuaţia politropei devine $M^{\frac{1}{n}} \varphi = \text{ct}$ şi, deci, pentru $n \to \pm\infty$, coordonata unghiulară nu se modifică, adică $\varphi = \text{ct}$. Este evident că, în această situaţie, $L_{1-2} = 0$.

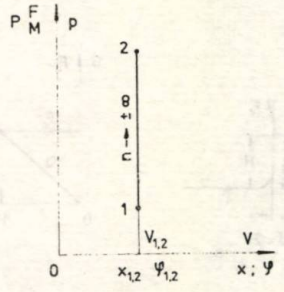


Fig. 4

V. Principiul superpoziţiei interacţiunilor politropice

Ţinînd seama de faptul că interacţiunile descrise sînt caracterizate prin grade de intensitate foarte diferite apreciate prin exponenţi politropici $n \in (-\infty, +\infty)$, se ajunge la concluzia că descrierea comportării unor sisteme poate fi stabilită prin superpoziţia politropelor. Pentru ilustrarea acestui principiu, se consideră următoarele situaţii:

1. *Studiul echilibrului unui corp solid imersat într-un lichid* (fig. 5). La imersarea unui corp solid într-un lichid, asupra corpului acţionează, atît greutatea $G = mg = V\rho_c g = \text{ct}$, unde, ρ_c reprezintă densitatea corpului, cît şi forţa arhimedică $F_{A_y} = V_y \rho_l g = (S\rho_l g)y$ care respectă, după cum s-a subliniat, ecuaţia politropei de exponent $n = -1$ şi care creşte odată cu gradul de imersare y pînă cînd suprafaţa superioară a corpului atinge nivelul lichidului de densitate ρ_l. Faptul că G nu depinde de y arată că politropa corespunzătoare acţiunii constante a greutăţii este de exponent $n = 0$; ca urmare, dacă $\rho_c < \rho_l$, valoarea lui y_e corespunzătoare echilibrului corpului aflat în condiţii de plutire, pentru care $G = F_{A_{y_e}}$ (fig. 5, a), se obţine la intersecţia politropei $n = -1$ cu cea de exponent $n = 0$ (fig. 5, b). Evident, scăderea lui ρ_c sau creşterea lui ρ_l este însoţită de micşorarea lui y_e.

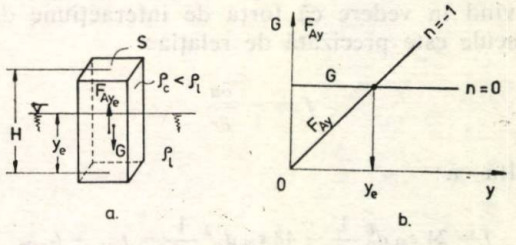


Fig.

2. *Studiul echilibrului unui lichid aflat într-un tub capilar* (fig. 6). La introducerea unui tub capilar de secţiune s, cu diametru suficient de mic $d = 2\ r$ se constată variaţia nivelului în tub datorată tensiunii superficiale σ [N/m]. Această tensiune duce la apariţia unor forţe capilare $F_c = \pi d\sigma = 2\pi r\sigma = \text{ct}$, care determină variaţia nivelului lichidului în tub (fig. 6, a). Rezultă că, pentru d şi σ precizate, forţa capilară este constantă, iar politropa corespunzătoare este de exponent $n = 0$.

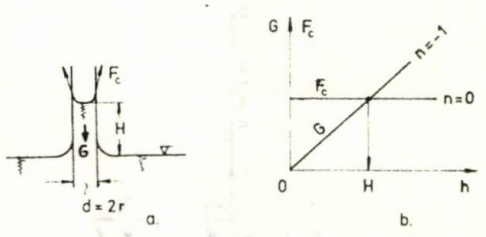


Fig. 6

Considerînd că lichidul udă sticla, se constată că, sub acţiunea forţei capilare lichidul se ridică, iar greutatea coloanei denivelate creşte liniar cu înălţimea, fiind controlată, deci, de o politropă de exponent $n = -1$. Intersecţia celor două politrope conduce la determinarea înălţimii H de echilibru (fig. 6, b) precizată pe baza legii lui Jurin:

$$G = F_c;\quad \pi r^2 \rho_l g H = 2\pi r \sigma;\quad H = \frac{2\sigma}{r \rho_l g}$$

Pentru determinarea lucrului mecanic al forţelor capilare se recurge la relaţia:

$$L_{O-H} = -\frac{\Delta(F_c \cdot h)}{n-1} = -\frac{2\pi r\sigma H}{-1-1} = \pi r\sigma H =$$

$$= \frac{1}{2}(\pi r^2 \rho_l g) H^2 = \frac{1}{2}(s\rho_l g) H^2 = \frac{1}{2} k_l H^2$$

în care, $k_l = s\rho_l g$ reprezintă, ca şi în cazul interacţiunii hidrostatice, o constantă elastică.

3. *Studiul interacţiunii moleculare* (fig. 7). Pentru caracterizarea acestei interacţiuni, se recurge la energia potenţială $u(r)$, unde r reprezintă distanţa dintre centrele moleculelor. Într-o serie de cazuri, se poate recurge la aproximarea funcţiei $u(r)$ pe baza potenţialului Lennard Jones:

$$u = 4\,\varepsilon_m \left[\left(\frac{d_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d_0}{r}\right)^{6}\right]$$

unde: d_0 este valoarea lui r pentru care u se anulează, iar ε_m, energia maximă de atracţie corespunzătoare adîncimii gropii de potenţial (fig. 7, a).

Avînd în vedere că forţa de interacţiune dintre molecule este precizată de relaţia:

$$f = -\frac{\partial u}{\partial r}$$

rezultă că:

$$f = 24\,\varepsilon_m d_0^6 \frac{1}{r^7} - 48\,\varepsilon_m d_0^{12} \frac{1}{r^{13}} = f_{atr} - f_{resp}$$

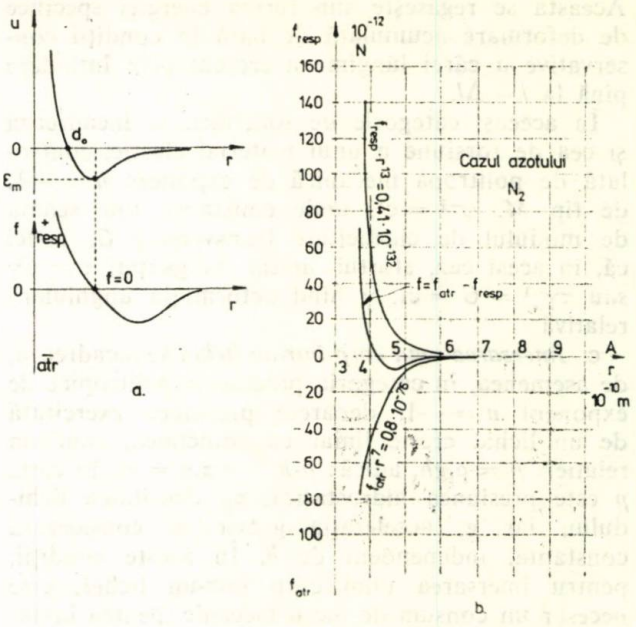


Fig. 7.

unde: $f_{atr} = a_a/r^7$ reprezintă forţa de atracţie dintre molecule, considerată negativă, iar $f_{resp} = a_r/r^{13}$ cea de respingere, pozitivă, $a_a = 24\ \varepsilon_m d_0^6$ şi $a_r = 48\ \varepsilon_m d_0^{12}$ fiind constantele care intervin în expresiile celor două forţe.

Prin urmare, legea de variaţie a forţei de interacţiune moleculară f poate fi obţinută prin superpoziţia a două politrope de atracţie-respingere de tip nenewtonian şi anume:

$$f_{atr} \cdot r^7 = \text{ct};\quad f_{resp} \cdot r^{13} = \text{ct}$$

caracterizate prin exponenţii politropici $n = 7$ pentru forţa de atracţie şi $n = 13$ pentru cea de respingere (fig. 7, b). În general, la distanţe de peste 10^{-9} m, forţele de interacţiune se anulează, iar gazul se comportă ca un gaz perfect.

VI. Concluzii

1. În lucrare este dezvoltată o concepţie originală, referitoare la posibilitatea descrierii interacţiunilor din sistemele fizice şi tehnice conservative, pe baza politropei generalizate de tip Px^n, unde $n \in (-\infty, +\infty)$ reprezintă exponentul politropic al interacţiunii considerate şi exprimă gradul de intensitate a acesteia. Prin particularizarea acestui exponent, rezultă interacţiunile de intensitate constantă, variabilă gravitaţional, variabilă elastic liniar şi neliniar cunoscute din mecanică, rezistenţa materialelor, mecanica fluidelor, fizica moleculară etc. Pe baza unui potenţial general, de tip $P\,x$, unde P este o forţă generalizată, iar x, coordonata generalizată, se ajunge la concluzia că energia de interacţiune poate fi determinată în condiţii conservative pe baza expresiei lucrului mecanic politropic $L_{1-2} = -\dfrac{\Delta(P\,x)}{n-1}$, prin par-

ticularizarea căreia se obţin o serie de relaţii, care caracterizează energia acumulată de diferite sisteme fizice şi tehnice.

2. Se enunţă ipoteza, conform căreia, legea atracţiei universale a lui Newton reprezintă o politropă mecanică de exponent $n = 2$, avînd o semnificaţie geometrică, conform căreia, fluxul liniilor de forţă ale cîmpului gravitaţional creat de un corp prin suprafaţa unei sfere este constant, indiferent de raza sferei în care se exercită acţiunea acestui cîmp.

3. Prin aplicarea principiului superpoziţiei politropelor, se evidenţiază, între altele, posibilitatea fundamentării interacţiunii moleculare, pe baza potenţialului $u(r)$, care conduce, prin derivare în raport cu distanţa r între molecule, la evidenţierea unor politrope de respingere şi atracţie caracterizate prin exponenţi de rang $n = 13$, respectiv, $n = 7$.

4. Se conturează, de asemenea, posibilitatea de clasificare a interacţiunilor, atît la scară macroscopică, fenomenologică, cît şi la nivel molecular, pe baza gradului de intensitate a acestor interacţiuni exprimat prin valoarea exponentului politropic generalizat $n \in (-\infty, +\infty)$ avînd, în fiecare caz în parte, o semnificaţie fizico-matematică bine determinată.

Bibliografie

1. VEINIK, A. I., „Termodinamika" Izd. Vîşşogo obrazovania, Minsk, 1961.
2. BAZAROV, I. P. „Termodinamika", Izd. Fiz. mat. lit., Moscova, 1961,
3. MORSE, PH. M., „Thermal physics. New York, Amsterdam, 1964.
4. SCHMUTZER, E., „Grundprinzipien der klassischen Mechanik und der klassischen Feldtheorie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973.
5. SÎCEV, V. V., „Slojnîe termodinamiceskie sistemî", Izd. Energhia, Moscova, 1977.
6. ALEXEEV, G. N., „Obşciaia teplotehnika", Izd. Vîşşaia Şcola, Moscova, 1980.
7. RADCENCO, V., „Criogenia, domeniu de convergenţă în cercetarea ştiinţifică interdisciplinară", ENERG, 5, Bucureşti, 1988, p. 301.
8. RADCENCO, V., „Cu privire la teoria generală a interacţiunilor politropice", Simpozionul de termotehnică şi maşini termice, Timişoara, 1988.

Intrat în redacţie: 6.II.1989

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI AMESTEC DE CAROTINOIDE DIN DEŞEURI VEGETALE

Brevet R.S.R. nr. 96351

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui amestec de carotinoide din deşeurile de la fabricarea clorofilei şi din cele rezultate în industria conservelor, la prelucrarea legumelor şi fructelor, care conţin carotinoide.

Conform procedeului descris, deşeurile respective se extrag cu soluţii de acetonă 80—95% în proporţie de 4—8:1, faţă de masa de deşeuri, la 30—40°C; se decantează extractul şi se îndepărtează acetona prin distilare, iar masa vîscoasă obţinută, spălată cu apă caldă şi tratată cu NaOH pentru saponificarea clorofilei, se precipită prin tratare cu $CaCl_2$ soluţie 25%, la $pH = 10-12$, precipitatul care adsoarbe şi antrenează carotinoidele se separă şi se extrage solid-lichid şi lichid-lichid cu amestecuri 5:1—3 de acetonă-toluen sau acetonă-benzen, succesiv sau repetat, în medii acide la $pH = 1-3$ sau alcaline la $pH = 10-12$.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantajul că permite obţinerea unui amestec de carotinoide naturale, utilizabil în industria alimentară şi cosmetică, folosind ca materie primă deşeuri vegetale.

Cerere de brevet nr. 126202
Data înregistrării: 27.12.86
Data publicării: 14.07.89
Int. Cl.[4]: CO9B61/00
Titular: Întreprinderea „Prodcomplex", Tîrgu-Mureş.

COMBINAŢIE COMPLEXĂ ÎN SISTEMUL VANADIU-CUPRU-AMINĂ MACROCICLICĂ

Brevet R.S.R. nr. 97654

Combinaţia complexă conform invenţiei are structura corespunzătoare formulei:

$$[Cu(CO)(C_6H_{16}N_4)][VCl_4]$$

în care există două centre metalice diferite, ionul de Cu(I) şi ionul de vanadiu (III) şi ligandul macrociclic 3,5,8,10-tetraazociclodecan, substanţa prezentîndu-se sub forma unei pulberi microcristaline de culoare verde, slab solubilă în solvenţi uzuali, cu conductivităţi electrice moleculare în dimetilformamidă şi dietilsulfoxid de 102, respectiv 120 $ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$, cu un spectru în vizibil care prezintă o bandă intensă la 23 000 cm^{-1} şi un umăr de 18 000 cm^{-1} şi un spectru în IR care conţine benzile caracteristice la 3 000—3 140 şi 2 067 cm^{-1} intense, 1 228 cm^{-1}, de intensitate slabă, 1 253 şi 1 271 cm^{-1} de intensitate medie, 1 098, 1 071 şi 1 044 cm^{-1} intense, 1 000 cm^{-1} umăr şi 486 cm^{-1} de intensitate medie.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul că se realizează, pornind de la materii prime ieftine şi accesibile, o combinaţie complexă avînd o natură bine definită şi ligandul respectiv manifestă o activitate specifică de transfer de monoxid de carbon.

Cerere de brevet nr. 128953
Data înregistrării: 07.07.87
Data publicării: 13.07.89
Int. Cl.[4]: BO1J32/22; BO1J31/36
Solicitant: Centrul de Chimie, Timişoara.
Titular: Institutul de Cercetări Produse Organice Auxiliare, Mediaş, judeţul Sibiu.

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Simularea dinamică a proceselor de absorbție*

C.Z.: 66.07:681.5.015

Lucrarea prezintă un model original de simulare dinamică a proceselor de absorbție, atît izoterme, cît și neizoterme. Simularea numerică a fost efectuată pentru perioada de pornire a proceselor și pentru semnale treaptă pe parametrii de exploatare. Rezultatele obținute fiind concordante cu premisele teoretice, modelul propus este utilizabil la cercetarea teoretică a posibilităților de intensificare a proceselor de transfer de masă, precum și la îmbunătățirea exploatării coloanelor de absorbție.

The paper gives an original model of dynamic simulation of the absorption processes both isothermal and non-isothermal. The numerical simulation has been done on the exploitation parameters for the starting of the processes and for the stage signals. The obtained results being in conformity with the theoretical premises, the proposed model may be applied to the theoretical investigation of the possibilities of intensification of the mass transfer process and to the improvement of the absorption column spectrum.

Работа преставляет собой оригиналный образец динамической симуляции процессов абсорбции, как изотермических так и неизотермических. Численная симуляция была проведена для периода начала процессов и для сигналов степени на эксплоатационных параметрах. Поскольку полученные результаты соответствуют теоретическим предпосылкам, предложенная модель может быть использована для теоретического исследования процессов нереноса массы и для улучшения эксплоатации адсорбционных колонн.

Abordarea tradițională în regim staționar a proceselor din industria chimică a făcut ca o serie de situații apărute în practica industrială să fie uneori greu explicabile sau, cîteodată, chiar de neînțeles. Stadiul actual al cunoștințelor de inginerie chimică, precum și dezvoltarea tehnicii de calcul invită la incursiuni în studiul desfășurării reale, în regim dinamic, al proceselor.

Domeniul absorbției gaz—lichid se pare că nu a fost pînă în prezent obiectul simulării dinamice (conform informațiilor din literatură). Faptul este explicabil, așa cum se va vedea și din această lucrare, prin duratele reduse ale regimurilor tranzitorii, comparativ cu alte procese unitare, ca de exemplu, rectificarea. Totuși, se consideră că realizarea unui model pentru simularea în regim nestaționar a proceselor de absorbție cu o corectitudine satisfăcătoare poate fi util într-una sau mai multe din următoarele direcții:

— cercetarea teoretică a posibilității intensificării proceselor de transfer, prin simulare de impulsuri, oscilații de diferite frecvențe și amplitudini etc.;
— îmbunătățirea exploatării proceselor respective;
— introducerea conducerii cu calculatoare de proces.

Elaborarea modelului

Pentru descrierea procesului de absorbție gaz—lichid în coloane cu talere s-au considerat următoarele ipoteze simplificatoare, analoage cu cele utilizate la simularea dinamică a rectificării amestecurilor multicomponente [1]:

1) pe fiecare taler se realizează o amestecare perfectă;

2) cantitățile de gaz din zonele dintre talere sînt neglijabile, în raport cu cele de lichid de pe talere;

3) zestrea de lichid a deversorului nu se tratează în mod special;

4) transferul de căldură interfazic este mult mai intens decît cel de masă, astfel că debitul de gaz ce părăsește talerul este considerat a avea aceeași temperatură cu lichidul de pe taler;

5) variația entalpiei fazei gazoase este neglijabilă în raport cu cea a fazei lichide.

* Lucrare prezentată la cel de-al 3-lea Congres național de chimie, București, 1988.

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Ca şi în cazul rectificării, consecinţele cele mai importante le are prima ipoteză (în special în domeniul coloanelor cu diametre mari), efectele celorlalte ipoteze fiind, în general, sub limita preciziei exprimării unor constante fizice din model (coeficienţi de difuziune, călduri de absorbţie etc.).

Baza modelului o constituie ecuaţiile de bilanţ de materiale pentru fiecare fază, scrise pentru componentul gazos absorbit A, corespunzătoare talerului i (fig. 1):

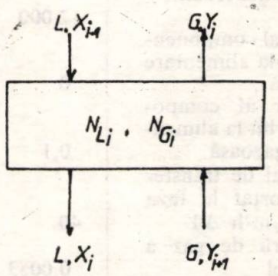


Fig. 1. Talerul cu fluxurile incidente ş emergente.

$$\frac{d(N_{Li}\, x_i)}{dt} = L(X_{i-1} - X_i) + N_{Ai} \qquad i = 1 \ldots n \qquad (1)$$

$$\frac{d(N_{Gi}\, y_i)}{dt} = G(Y_{i+1} - Y_i) - N_{Ai} \qquad i = 1 \ldots n \qquad (2)$$

Întrucît cantităţile absorbite sînt reduse, variaţia zestrei molare de lichid N_{Li} şi, respectiv, de gaz N_{Gi} în timp şi de la un taler la altul este neglijabilă; în consecinţă, acestea pot fi calculate în baza relaţiilor:

$$N_L = \frac{V_L\, \rho_L}{M_L} \qquad (3)$$

$$N_G = \frac{V_G\, \rho_G}{M_G} \qquad (4)$$

densitatea ρ_L şi masa moleculară M_L a fazei lichide fiind estimate cu valorile corespunzătoare lichidului absorbant, iar densitatea ρ_G şi masa moleculară M_G a fazei gazoase fiind substituite cu cele ale gazului inert purtător.

Volumul fazei lichide şi, respectiv, gazoase de pe taler se determină pe baza impunerii unei fracţiuni a volumului de gaz ε, determinată în principal de tipul constructiv de taler:

$$V_L = S_t\, h_s\, (1 - \varepsilon) \qquad (5)$$

$$V_G = S_t\, h_s\, \varepsilon \qquad (6)$$

Scriind relaţiile de transformare a fracţiilor molare în rapoarte molare:

$$x_i = \frac{X_i}{1 + X_i} \qquad (7)$$

$$y_i = \frac{Y_i}{1 + Y_i} \qquad (8)$$

şi diferenţiindu-le:

$$dx_i = \frac{dX_i}{(1 + X_i)^2} \qquad (9)$$

$$dy_i = \frac{dY_i}{(1 + Y_i)^2} \qquad (10)$$

şi substituind relaţiile (9) — (10) în relaţiile (1) — (2), cu ipoteza constanţei zestrei molare de lichid şi gaz a talerului, rezultă:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{(1 + X_i)^2}{N_L} [L(X_{i-1} - X_i) + N_{Ai}] \qquad i = 1 \ldots n \qquad (11)$$

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{(1 + Y_i)^2}{N_G} [G(Y_{i+1} - Y_i) - N_{Ai}] \qquad i = 1 \ldots n \qquad (12)$$

Fluxul de component absorbit A, transferat interfazic pe talerul i, N_{Ai}, se exprimă prin relaţia clasică generală a transferului de masă:

$$N_{Ai} = K_{Gi}\, S_t\, (\overline{\Delta Y})_i \qquad (13)$$

Considerînd amestecarea perfectă pe taler şi variaţia liniară a concentraţiei fazei gazoase de la un taler la altul, forţa medie de acţiune $(\overline{\Delta Y})_i$ se calculează cu relaţia:

$$(\overline{\Delta Y})_i = \frac{Y_i - Y_{i+1}}{\ln \dfrac{Y_i - Y_i^*}{Y_{i+1} - Y_i^*}} \qquad (14)$$

În cazul absorbţiei izoterme, echilibrul interfazic s-a exprimat în baza legii lui Henry:

$$p_i = H\, x_i \qquad (15)$$

Ţinînd cont de legea lui Dalton:

$$p_i = p\, y_i \qquad (16)$$

şi de relaţiile de transformare (7) — (8), rezultă forma uzuală de exprimare a echilibrului interfazic în procesele de absorbţie izotermă la presiuni şi concentraţii nu prea ridicate:

$$Y_i^* = \frac{k\, X_i}{1 + (1 - k)\, X_i} \qquad (17)$$

unde $k = H/p$.

În aplicaţia din lucrare pentru cazul absorbţiei neizoterme s-a exprimat raportul molar la echilibru al componentului absorbit în funcţie de presiuni parţiale:

$$Y_i^* = \frac{p_i^*}{p - p_i^* - p_{vi}} \qquad (18)$$

iar presiunea parţială la echilibru p_i^* a gazului absorbit şi presiunea de vapori a lichidului absorbant p_{vi} se corelează din date experimentale, în funcţie de mărimile dependente, respectiv:

$$p_i^* = p_i^*\, (T_i\, , X_i) \qquad (19)$$

$$p_{vi} = p_{vi}\, (T_i) \qquad (20)$$

Astfel, pentru absorbţia amoniacului în apă, s-au obţinut din datele experimentale [2], pentru domeniul de temperaturi 16—37°C şi de concentraţii 0—0,045, următoarele relaţii de regresie:

$$p_i^* = 55{,}06\; T_i\, X_i^{1{,}14} \qquad (21)$$

$$p_{vi} = 0{,}2\; T_i^{1{,}5} \qquad (22)$$

Coeficienţii totali de transfer de masă raportaţi la filmul de gaz, K_{Gi}, se calculează conform pantei locale a curbei de echilibru şi coeficienţilor parţiali de transfer obţinuţi din relaţii criteriale uzuale [2].

În cazul proceselor de absorbţie neizotermă, modelul se completează cu ecuaţiile de bilanţ caloric în regim nestaţionar, scrise în conformitate cu ipoteza nr. 5 anterior menţionată:

$$N_L \overline{c_p} \frac{dT_i}{dt} = L \overline{c_p} (T_{i-1} - T_i) + q_i N_{Ai} \qquad i = 1 \ldots n \quad (23)$$

unde $\overline{c_p}$ reprezintă căldura molară a lichidului absorbant la temperatura medie din coloană (nu este necesară utilizarea unei ecuaţii a căldurii molare, întrucît variaţia temperaturii este de maximum 20—30°).

Căldura diferenţială de absorbţie q_i se corelează din datele experimentale, în funcţie de concentraţia X_i; astfel pentru absorbţia amoniacului în apă s-a obţinut prin regresie ecuaţia:

$$q_i = 8358{,}32 - 1239{,}91\, X_i \quad (24)$$

Algoritmul de calcul

Simularea dinamică a proceselor de absorbţie constă, deci, în integrarea numerică a sistemelor de ecuaţii diferenţiale (11) — (12) în cazul izoterm şi (11) — (12) — (23), în cel neizoterm. S-a folosit metoda Runge-Kutta de ordinul IV. Programul a fost scris în limbajul BASIC şi rulat pe un calculator personal Sinclair—Spectrum.

Întrucît zestrea molară în faza gazoasă a talerului este mult mai mică decît cea în faza lichidă (în special cînd absorbţia are loc la presiune normală sau apropiată de cea normală), derivatele dY_i/dt sînt de două—trei ordine mai mari decît derivatele dX_i/dt şi dT_i/dt. Aceasta impune un pas foarte mic de integrare pentru ca metoda să rămînă stabilă. În consecinţă şi timpul de calcul este apreciabil. Considerăm că ar fi mai eficientă utilizarea unor metode de integrare numerică implicite sau semiimplicite [3], ce au fost folosite cu succes în situaţii mult mai dificile (de exemplu integrarea unor ecuaţii cinetice cu constante de viteză de ordine foarte diferite).

Aplicaţii numerice

S-au simulat perioadele de pornire a două procese de absorbţie: absorbţia sub presiune, izotermă, a bioxidului de carbon în apă şi absorbţia neizotermă a amoniacului în apă. În ambele situaţii, gazul inert purtător este aerul. Parametrii proceselor sînt prezentaţi în tabelul 1.

S-au considerat tipul de talere — sită cu deversor-placă. Drept condiţii iniţiale s-au considerat talerele umplute cu lichid absorbant pînă la înălţimea pragului deversor. Concentraţia iniţială a fazei gazoase se consideră egală cu cea a alimentării cu gaz.

În figurile 2 şi 3 sînt reprezentate variaţiile în timp ale concentraţiilor componentului absorbit în faza lichidă şi respectiv în faza gazoasă pentru absorbţia izotermă a bioxidului de carbon de la

Tabelul 1

Parametru	Absorbţie izotermă	Absorbţie neizotermă
Lichid absorbant	apă	apă
Gaz absorbit	bioxid de carbon	amoniac
Gaz inert purtător	aer	aer
Presiunea medie, atm	30	1,08
Temperatura alimentării, °C	20	16
Debitul de gaz inert, kmol/h	44,5	54,2
Debitul de lichid absorbant, kmol/h	12 000	91,5
Raportul molar al componentului absorbit la alimentare în faza lichidă	0	0
Raportul molar al componentului absorbit la alimentare în faza gazoasă	0,1	0,0695
Coeficientul total de transfer de masă raportat la faza gazoasă, kmol/m²h ΔY	40	78,2
Reţinerea molară de gaz a talerului, kmol	0,0033	0,0003
Reţinerea molară de lichid a talerului, kmol	0,3747	0,3747
Numărul de talere reale	20	10
Pasul de integrare numerică, s	0,1	0,01—0,033

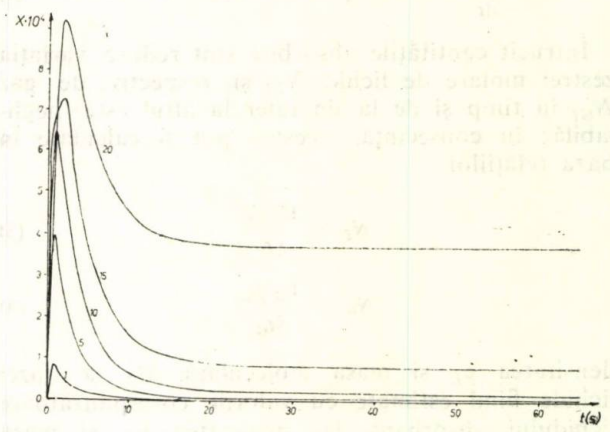


Fig. 2. Variaţia în cursul perioadei de pornire a concentraţiei în faza lichidă a componentului absorbit izoterm pe talerele *1*, *5*, *10*, *15* şi *20*.

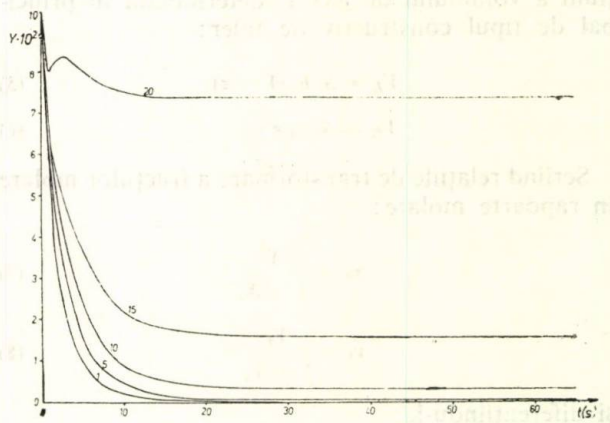


Fig. 3. Variaţia în cursul perioadei de pornire a concentraţiei în faza gazoasă a componentului absorbit izoterm pe talerele *1*, *5*, *10*, *15* şi *20*.

pornirea procesului pînă la intrarea în regim staţionar (cînd valorile tuturor derivatelor în raport cu timpul devin nesemnificative). Este redată situaţia pe talerele *1*, *5*, *10*, *15*, *20*, numerotarea fiind cea uzuală, respectiv de la vîrful către baza coloanei. Se observă că staţionarizarea procesului se face rapid, cu trecerea prin cîte un maxim de concentraţie în faza lichidă, amplitudinea acestuia crescînd de la vîrf către bază. Pentru faza gazoasă, scăderea concentraţiei în timp este monotonă (cu excepţia talerului din imediata vecinătate a alimentării cu gaz), în concordanţă cu creşterea cumulativă a cantităţilor absorbite.

În figurile 4—6 se reprezintă variaţiile în timp ale concentraţiilor componentului absorbit în faza lichidă şi, respectiv gazoasă, precum şi a temperaturii, în cazul intrării în regim staţionar a absorbţiei neizoterme a amoniacului (situaţia de pe talerele *1*, *4*, *7* şi *10*).

Deşi faţă de cazul anterior coloana are un număr de două ori mai mic de talere, durata de intrare în regim staţionar este de circa şapte ori mai mare. O explicaţie constă în concentraţiile componentului absorbit, care în cazul al doilea sînt de două ordine de mărime mai ridicate. Datorită staţionarizării lente a procesului concentraţiile în faza lichidă cresc monoton (fig. 4), ca şi temperatura (fig. 6). Concentraţiile în faza gazoasă variază în timp trecînd prin minime (fig. 5). Faptul se explică prin efectul creşterii temperaturii în timp, ceea ce reduce cantităţile absorbite în lichid şi, deci, măreşte concentraţiile în faza gazoasă.

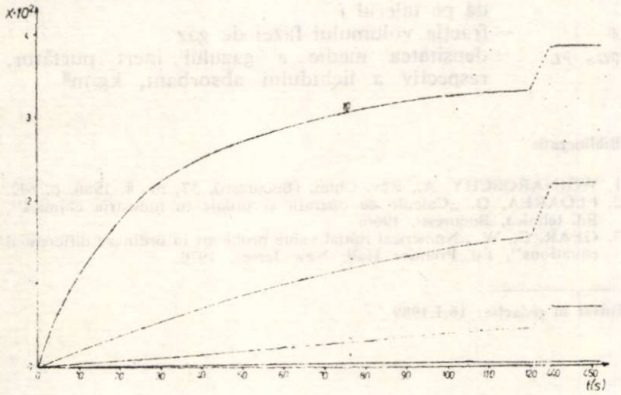


Fig. 4. Variaţia în cursul perioadei de pornire a concentraţiei în faza lichidă a componentului absorbit neizoterm pe talerele *1*, *4*, *6* şi *10*.

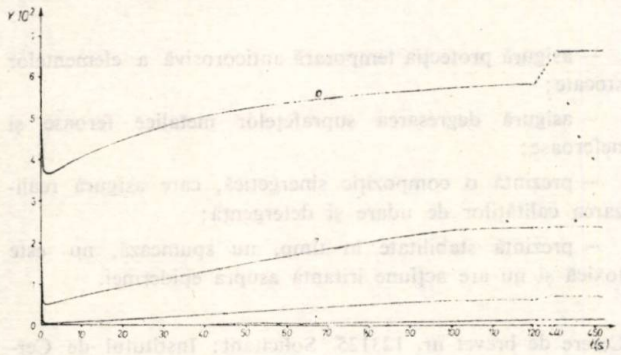


Fig. 5. Variaţia în cursul perioadei de pornire a concentraţiei în faza gazoasă a componentului absorbit neizoterm pe talerele *1*, *4*, *7* şi *10*.

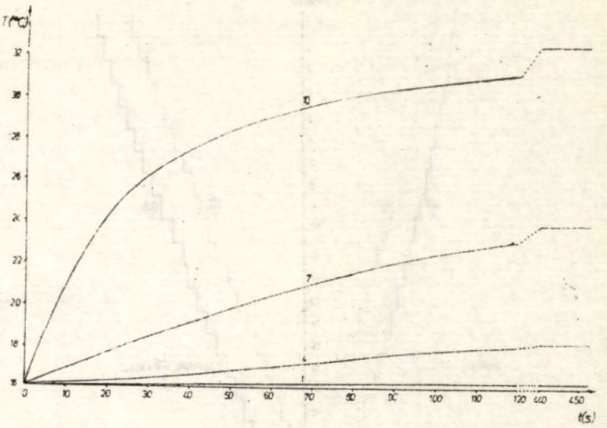


Fig. 6. Variaţia în cursul perioadei de pornire a temperaturii pe talerele *1*, *4*, *7* şi *10* în cazul absorbţiei neizoterme.

În scopul unei investigări mai extinse a modelului elaborat, s-a studiat răspunsul dinamic la semnale-treaptă pe debitele de alimentare cu lichid şi gaz, în varianta absorbţiei izoterme. Rezultatele respective sînt sintetizate în figurile 7—8, sub forma *variaţiilor relative* ale concentraţiilor în cele două faze, pentru fiecare taler, corespunzătoare celor două stări staţionare (înainte de introducerea semnalului şi după restaţionarizarea procesului).

Astfel, din figura 7 se observă că o creştere relativă de 10% a debitului de lichid conduce la scăderea concentraţiilor de component absorbit în ambele faze; scăderea relativă cu 10% a debitului de lichid are un efect opus asupra respectivelor concentraţii.

Variaţiile relative de concentraţie la semnale-treaptă ale debitului de gaz (fig. 8) sînt inversate faţă de cele anterioare: creşterea debitului de gaz (cu păstrarea aceleiaşi compoziţii de alimentare) conduce la ridicarea concentraţiilor de component

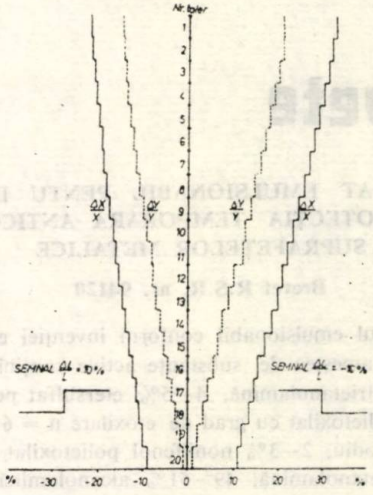


Fig. 7. Variaţia relativă a concentraţiilor componentului absorbit pentru semnale-treaptă pe debitul de lichid absorbant în cazul absorbţiei izoterme.

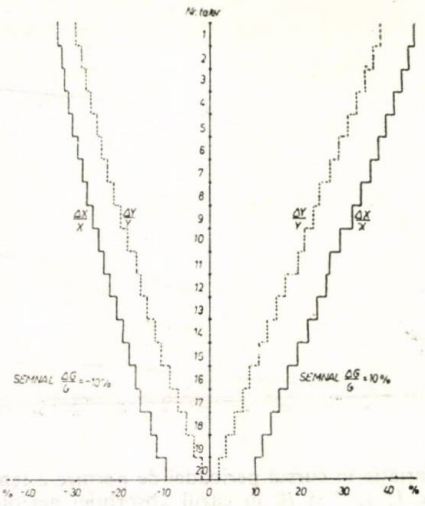


Fig. 8. Variația relativă a concentrațiilor componentului absorbit pentru semnale-treaptă pe debitul de gaz inert purtător în cazul absorbției izoterme.

absorbit, iar scăderea respectivului debit, la diminuarea acestor concentrații.

În toate cazurile, variațiile relative ale concentrației sînt maxime pentru talerul 1 (corespunzător celor mai mici valori de concentrații) și descresc către baza coloanei. Răspunsurile simulate sînt, deci, logice și nu necesită discuții suplimentare.

Concluzii

Aplicațiile numerice de simulare efectuate cu modelul expus în cadrul acestei lucrări au condus la rezultate consistente. O verificare mai completă a acestuia pe cale experimentală este dificilă, datorită răspunsului dinamic rapid al proceselor de absorbție.

Favorabil din punctul de vedere al duratelor reduse ale regimurilor tranzitorii, răspunsul dinamic rapid al acestor procese trebuie cunoscut și luat în considerare la proiectarea corectă a aparaturii de reglare și control automat.

Notații

$\overline{c_p}$	— căldura molară medie a fazei lichide, kcal/kmol·grd
G	— debitul de gaz inert purtător, kmol/s
H	— constanta lui Henry corespunzătoare componentului absorbit izoterm, torr
h_s	— înălțimea spumei (sistemului dispers gaz—lichid) de pe taler, m
K_{Gi}	— coeficientul total de transfer de masă raportat la faza gazoasă pentru talerul i, kmol/m²sΔY
L	— debitul de lichid absorbant, kmol/s
M_G, M_L	— masa moleculară a gazului inert purtător, respectiv a lichidului absorbant, kg/kmol
n	— numărul total de talere
N_{Ai}	— fluxul de component absorbit A transferat interfazic pe talerul i, kmol/s
N_G, N_L	— reținerea (zestrea) molară de gaz, respectiv de lichid a talerului, kmol
p	— presiunea totală medie din coloană, torr
p_i^*	— presiunea parțială la echilibru a gazului absorbit pe talerul i, torr
p_{vi}	— presiunea de vapori a lichidului absorbant pe talerul i, torr
q_i	— căldura diferențială de absorbție corespunzătoare compoziției de pe talerul i, kcal/kmol
S_i	— suprafața efectivă a talerului, m²
t	— timpul, s
T_i	— temperatura pe talerul i, grd C
V_G, V_L	— volumul fazei de gaz, respectiv de lichid de pe taler, m³
x_i, y_i	— fracția molară a componentului absorbit în faza de lichid, respectiv de gaz a talerului i
X_i, Y_i	— raportul molar al componentului absorbit în faza de lichid, respectiv de gaz a talerului i
Y_i^*	— raportul molar la echilibru pe talerul i al componentului absorbit
$\overline{\Delta Y_i}$	— forța medie de acțiune a transferului de masă de pe talerul i
ε	— fracția volumului fazei de gaz
ρ_G, ρ_L	— densitatea medie a gazului inert purtător, respectiv a lichidului absorbant, kg/m³

Bibliografie

1. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 8, 1986, p. 692.
2. FLOAREA, O. „Calcule de operații și utilaje în industria chimică", Ed. tehnică, București, 1966.
3. GEAR, C., W. „Numerical initial value problems in ordinary differential equations", Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1970.

Intrat în redacție: 16.I.1989

brevete

CONCENTRAT EMULSIONABIL PENTU DEGRESAREA ȘI PROTECȚIA TEMPORARĂ ANTICOROSIVĂ A SUPRAFEȚELOR METALICE

Brevet R.S.R. nr. 94120

Concentratul emulsionabil conform invenției este constituit dintr-un amestec de substanțe active conținînd 4—5% naftenat de trietanolamină, 4—5% etersulfat pe bază de nonilfenol polietoxilat cu grad de etoxilare n = 6 sub formă de sare de sodiu, 2—3% nonilfenol polietoxilat cu n = 8, 34—36% trietanolamină, 49—51% alcanolamină oleică și 4—5% petrol lampant.

Emulsia obținută conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— asigură protecția temporară anticorosivă a elementelor stocate;

— asigură degresarea suprafețelor metalice feroase și neferoase;

— prezintă o compoziție sinergetică, care asigură realizarea calităților de udare și detergență;

— prezintă stabilitate în timp, nu spumează, nu este toxică și nu are acțiune iritantă asupra epidermei.

Cerere de brevet nr. 123125
Data înregistrării: 24.04.86
Data publicării: 30.03.88
Int. Cl.⁴: C23G1/00

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București.
Titular: Întreprinderea de Detergenți „Dero", Ploiești.

scurte comunicări

ALEXANDRU NACU, TINCA ONOFREI, VIORICA DULMAN

Analiza jarozitului de sodiu din leşiile obţinute la prelucrarea concentratelor complexe de zinc

În vederea obţinerii zincului de calitate superioară pe cale electrolitică, leşiile ce rezultă în operaţiile de prelucrare a concentratelor complexe de zinc trebuie supuse operaţiei de purificare.

O fază a procesului constă în îndepărtarea jarozitică a fierului conform reacţiei:

$$6\,FeSO_4 + Na_2SO_4 + 3/2\,O_2 + 9\,H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 3\,H_2SO_4$$

Jarozitul de sodiu, după filtrare, poate conţine ca impurităţi cupru, cadmiu, arsen, stibiu.

În scopul controlului chimic de calitate autorii au elaborat o metodă prin care să analizeze cu rapiditate şi precizie jarozitul ce se formează.

După cum se ştie, jarozitul de sodiu din natură prezintă aspect sticlos, de culoare galbenă sau brună. Formula brută a acestui mineral, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, corespunde următoarei compoziţii procentuale; % Na = 4,74; % Fe = 34,6; % S = 13,19.

Partea experimentală

Pentru elaborarea metodei de analiză s-a luat în studiu jarozitul de sodiu obţinut în urma procesului de purificare.

Solubilizarea jarozitului de sodiu se face cu ajutorul unei soluţii de acid azotic concentrat, la fierbere.

Obţinerea soluţiei A

La o balanţă analitică se cîntăreşte 1 g jarozit de sodiu, se aduce într-un pahar de 250 ml şi se tratează cu 25 ml HNO_3 conc. (1:1), 10–15 ml apă distilată şi se fierbe pînă la dizolvare. Apoi soluţia se aduce cantitativ într-un balon cotat de 100 ml.

Obţinerea soluţiei B

25 ml soluţie *A* se aduc într-un pahar Berzelius, se evaporă la sec, reziduul se reia de două ori cu cîte 5 ml HCl 1:1; se aduce aproape la sec, apoi soluţia obţinută prin tratare cu apă fierbinte şi cîteva picături de HCl (1:1) se transferă într-un balon cotat de 50 ml. Din această soluţie se iau cote-părţi şi se determină fierul pe cale titrimetrică, sodiul prin spectrometrie de emisie de flacără, ionul sulfat titrimetric, cuprul şi zincul prin spectrometrie de absorbţie atomică.

Determinarea titrimetrică a fierului [1–3]

Pentru determinarea fierului total din soluţia *B* acesta se reduce la Fe^{2+} şi se titrează cu o soluţie-standard de bicromat de potasiu. Reducerea Fe^{3+} se realizează pe o coloană de sticlă ce conţine argint metalic.

Modul de lucru. 5 ml din soluţia *B* se trec de trei ori peste coloana de argint. Apoi, coloana se spală de trei ori cu apă distilată, soluţia se diluează la 50 ml, se adaugă 10 ml H_2SO_4 6N, 3 ml H_3PO_4 85%, două-trei picături de indicator difenilaminosulfonat de bariu sau difenilamină şi se titrează rapid cu soluţie de $K_2Cr_2O_7$ 0,02 N de la incolor la violet:

1 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,02 N = 0,00112 g Fe

Determinarea complexonometrică a ionului SO_4^{2-} [3]

Din soluţia de analizat se iau 10 ml şi se precipită ionul SO_4^{2-} sub formă de $BaSO_4$ cu soluţia de $BaCl_2$. Precipitatul se solubilizează într-un exces de complexon III, iar excesul se titrează cu o soluţie standard de $MgCl_2$.

Modul de lucru

5 ml soluţie *B* se transferă într-un pahar de 250 ml, se diluează cu apă distilată la un volum de circa 50 ml, iar *p*H-ul se corectează la valoarea 3,0–3,2 cu soluţie de NaOH 0,1 N în prezenţă de metilorange, pînă la portocaliu. Se adaugă 7–10 ml Na_2H_2Y $2\cdot10^{-2}$M pentru mascarea fierului, cuprului şi zincului, iar ionul SO_4^{2-} se precipită cu 30 ml $BaCl_2$ 10^{-1}N la 70–80°C. După 10–15 min., se filtrează, se spală precipitatul pînă la îndepărtarea completă a Ba^{2+} (reacţia cu H_2SO_4), apoi se introduce hîrtia de filtru cu precipitat în paharul în care s-a efectuat precipitarea, se adaugă 10 ml soluţie complexon III $2\cdot10^{-2}$M şi 4 ml NH_4OH conc. şi se fierbe 5–10 min.; după răcire, se mai adaugă 1 ml NH_4OH conc., 2 ml tampon amoniacal cu *p*H = 10 şi erio T. Se titrează excesul de complexon III cu o soluţie de $MgCl_2$ $2\cdot10^{-2}$M, standardizată faţă de aceeaşi soluţie de complexon III; virajul indicatorului este de la albastru la roşu.

Determinarea cuprului şi zincului prin spectrometrie de absorbţie atomică [4–5]

Determinările s-au efectuat din soluţia *B*, din care s-au luat 5 ml şi s-au diluat la 100 ml.

Parametrii experimentali pentru cupru: lungime de undă 324,7 nm; limite de determinare 0,5–5 μg Cu/ml; flacără aer–acetilenă.

Parametrii experimentali pentru zinc: lungime de undă 213,9 nm; limite de determinare 1–10 μg Zn/ml; flacără aer-acetilenă.

Soluţiile-etalon se prepară plecînd de la sulfat de zinc chimic pur, respectiv de la cupru electrolitic.

Determinarea sodiului prin fotometrie de flacără [6–7]

Modul de lucru

Din soluţia *B* se iau 5 ml şi se aduc într-un balon cotat de 100 ml, fotometrîndu-se în flacără aer-acetilenă la 589 nm. Pentru prepararea soluţiilor-etalon se pleacă de la NaCl, care în prealabil este uscată la 500–600°C.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Dr. chim. ALEXANDRU NACU, dr. chim. TINCA ONOFREI şi dr. chim. VIORICA DULMAN, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

ANALIZA JAROZITULUI DE SODIU

Element analizat	Rezultatele obținute prin prelucrarea statistică a datelor		
Fe	% $\overline{Fe}$ = 30,84 % Fe = 30,84±0,13	S = 0,083	Sm = 0,034
S	% $\overline{S}$ = 14,24 % S = 14,24±0,11	S = 0,071	Sm = 0,029
Na	% $\overline{Na}$ = 2,61 % Na = 2,61±0,034	S = 0,021	Sm = 0,0086
Cu	% $\overline{Cu}$ = 0,64 % Cu = 0,64±0,01	S = 0,0063	Sm = 0,00258
Zn	% $\overline{Zn}$ = 0,75 % Zn = 0,75±0,024	S = 0,0148	Sm = 0,00607

$n = 6$; $t_{99\%} = 4,03$

S — abatere medie pătratică; Sm — abatere medie pătratică a mediei; t — coeficient Student; n — numărul determinărilor.

Concluzii

S-a elaborat un procedeu de analiză a jarozitului de sodiu ce se caracterizează printr-o bună exactitate, precizie și rapiditate în execuție. Procedeul poate fi utilizat pentru controlul unor faze de purificare a leșiilor care se folosesc pentru obținerea zincului pe cale electrolitică.

Bibliografie

1. LITEANU, C. și HOPÎRTEAN, E., Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
2. CHINDLER, V. și BENTA, M., „Analiza rapidă a fontelor și oțelurilor", Ed. Tehnică, București, 1969.
3. * * * „Analiz ţvetnîh metallov i splavov", Ed. Metalurghia, Moscova 1974.
4. PINTA, M., Spectrometrié d'absorbtion atomique, Ed. Masson et Cie, Paris, 1971.
5. * * * Technical Manual, Unicam SP-90 Series 2. Atomic absorbtion, Spectrophotometer, 1974.
6. MAVRODINEANU, R. și BOITEAUX, H., „Flame Spectroscopy", Ed. John Wiley and Sons., Londra, 1965.
7. PINTA, M., „Recherche et dosage des elements trace", Ed. Dunod, Paris, 1962.

Intrat în redacție: 8.VIII.1988

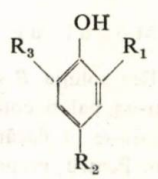
brevete

ADITIV ANTIOXIDANT ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

Brevet R.S.R. nr. 97404

Invenția se referă la un produs de tip alchilfenol care posedă activitate antioxidantă ridicată. Produsul poate fi utilizat în proporție de pînă la 1,2% greutate la aditivarea uleiurilor industriale, hidraulice și de transformator.

Aditivul antioxidant, conform invenției, este constituit dintr-un amestec sinergetic de produse în diferite proporții, avînd formula:



în care R_1, R_2 și R_3 reprezintă hidrogen și/sau radicali identici sau diferiți, cu catene alifatice lineare sau ramificate constituite din 3—9 atomi de carbon.

Conform procedeului descris sînt supuse reacției 180 părți gr. fenol și cu 4 părți gr. cationit macroporos de tip Vionit CS — 34 și 246 părți gr. hidrocarburi nesaturate conținînd 3—9 atomi de carbon, la temperatura de 80—150°C, timp de 6—12 h, apoi se filtrează produsul de reacție, iar filtratul se concentrează cu 10—18 părți gr. bentonită, se filtrează și se supune distilării în vid.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— conferă uleiurilor lubrifiante mărirea perioadei de utilizare;

— aditivarea cu 1,3—1,2% greutate din produsul obținut, conform invenției, imprimă uleiurilor respective o rezistență sporită;

— materiile prime utilizate pentru obținerea produsului sînt accesibile și se obțin în țară.

Cerere de brevet nr. 128111
Data înregistrării: 07.05.87
Data publicării: 29.06.89
Int. Cl.[4]: C10N129/10; C07C39/06

Solicitant: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică și Proiectări pentru Rafinării, Ploiești.
Titular: Combinatul Petrochimic, Teleajen, județul Prahova.

noutăți pe meridiane

· conjunctură economică

Industria de îngrășăminte din U.R.S.S.

Uniunea Sovietică a planificat, în cel de-al 12-lea plan cincinal (1986—1990), o producție de îngrășăminte chimice, de 41—43 mil. t.

Producția de îngrășăminte cu azot a crescut, de la 11,5 mil. t N în 1982/83, la 15,5 mil. t N în 1987/88, respectiv, o creștere de 35%, deși ritmul de creștere a scăzut. În acest domeniu, planurile sînt axate pe extinderea mai mare a capacităților de producție ale instalațiilor de amoniac și uree, decît a instalațiilor tradiționale de azotat de amoniu. Ritmul de dezvoltare este totuși mai scăzut decît cel planificat, și anume este mai scăzut decît cel din anii '70 și de la începutul anilor '80. În U.R.S.S. se iau măsuri pentru dezvoltarea mai intensă a acestei industrii. Multe din instalațiile vechi de îngrășăminte, construite de 15 sau mai mulți ani, urmează să fie modernizate iar timpul de construcție al noilor instalații va fi redus la 1—3 ani. De asemenea, se va îmbunătăți aprovizionarea cu echipamente, atît în noile instalații, cît și în cele reconstruite, măsură care va contribui la posibilitatea utilizării unor noi tehnologii, mai eficiente. Vor extinde colaborarea cu firmele din țările capitaliste. Vor fi construite, astfel, cinci complexe mari petrochimice, care includ complexul de îngrășăminte de la Uvat (la nord de Tobolsk). Acesta va cuprinde o instalație de amoniac (1,43 mil.t/an) și o instalație de îngrășăminte-uree, azotat de amoniu și sulfat de amoniu (1,5 mil.t/an) ca și o instalație de caprolactamă (80 000 t/an), de pesticide (10 000 t/an) și de acid sulfuric (200 000 t/an). Proiectul este în curs de realizare, în colaborare cu firma Salzgitter Industriebau din R. F. Germania. Dezvoltarea, care va costa aproximativ 4—6 mrd. $, va fi realizată în două stadii, primul în timpul celui de-al 13-lea plan cincinal (1991—1995) și cel de-al doilea stadiu, în timpul celui de-al 14-lea plan cincinal (1996—2000). S-a planificat ca aproximativ 1/3 din producția acestui complex să fie disponibilă pentru export. O altă măsură importantă a fost introducerea, încă din cel de-al 12-lea plan cincinal a „tehnologiei intensive" în agricultură. Astfel, suprafața totală de teren pe care s-au cultivat grîne sub tehnologie intensivă, a crescut de la 18,7 mil. ha (16%) la 35,3 mil. ha (31%) din total teren agricol, în 1987/1988. Adoptarea acestei politici a condus la dezvoltarea aplicării și perfecționarea utilizării îngrășămintelor și pesticidelor ca și la utilizarea varietăților cu randamente superioare, perfecționarea utilajelor și exploatarea mai bună a terenului și solului.

Producția de îngrășăminte cu azot a crescut, de la 11,5 mil. t N în 1982/83, la 15,5 mil. t N în 1987/88, reprezentînd o creștere generală de 35% deși ritmul de creștere a scăzut ușor. În aceeași perioadă, consumul a crescut cu 30%, de la 9 mil. t, la 11,8 mil. t. Importul de îngrășăminte cu azot, în ultimii cîțiva ani, a rămas la aproximativ 3,5—4 mil. t. N. În aceeași perioadă, U.R.S.S. și-a mărit exportul, de la 1,6 mil. t, la 2,5 mil. t. Extinderea capacităților de amoniac se va baza mai mult pe modernizarea instalațiilor existente decît pe construirea unora noi. În prezent, sînt deja în curs de modernizare patru instalații de amoniac, la Novgorod, Nevinnomyssk, Novomoskovsk și Severodoneț, în colaborare cu Toyo Engineering din Japonia. Instalațiile, care își vor extinde capacitatea cu 25% și vor mări eficiența energiei, se apreciază să fie complete pînă la sfîrșitul anului 1989. Alte opt instalații vor fi, de asemenea, modernizate prin creșterea capacităților cu 25%. Capacitatea instalațiilor de amoniac se prevede să se extindă cu 4,1 mil.t/an N pînă în 1995/96 și, datorită stagnării cererii interne de azotat de amoniu în anii recenți, este posibil ca U.R.S.S. să poată realiza la mijlocul anilor '90 un surplus substanțial de amoniac. Capacitățile instalațiilor de uree se vor extinde relativ puțin în următorii cîțiva ani, crescînd numai cu 1,6 mil. t/an N pînă în 1995/96, deși consumul de uree din U.R.S.S. se prevede să continue să crească ca rezultat al tendinței adoptate recent, de utilizare a îngrășămintelor cu conținut înalt de substanță activă. Dezvoltarea planificată la scară relativ mică, sugerează că orice capacitate nouă va fi utilizată, în mai mare măsură, pentru a satisface cererea internă decît de a mări exportul.

Producția de îngrășăminte cu fosfor a crescut, de la 6,6 mil. t P_2O_5 în 1982/83, la 8,9 mil. t P_2O_5 în 1987/88 (+35%), iar consumul acestora, în aceeași perioadă, a crescut, de la 6 mil., la 8,6 mil. t P_2O_5 (+40%). Aceasta a necesitat o creștere a nivelului importului, de la 1 mil. t, la aproximativ 4 mil. t P_2O_5 în perioada menționată. Exportul s-a menținut la aproximativ 2,5—3 mil. t. Deși Uniunea Sovietică este una din principalele țări producătoare de roci fosfatice (pe plan mondial), importul de îngrășăminte cu fosfor a reprezentat procentul cel mai mare din total import îngrășăminte chimice. U.R.S.S. produce o cantitate de 1,6 ori mai mare de fosfați decît S.U.A. însă indicele de eficiență per hectar este scăzut. Multe zăcăminte au un conținut de fosfați foarte scăzut (20% și mai mic de P_2O_5). Astfel, în timp ce roca de Kola poate fi utilizată pentru orice fel de îngrășăminte, roca de Karatau poate fi utilizată numai pentru fosfatul de amoniu și pentru superfosfat simplu, foarte sărac în substanță activă. Aprovizionarea cu roca de calitate superioară, din peninsula Kola, se prevede să rămînă constantă în anii următori. Roca siberiană va fi disponibilă pînă în 1995, a cărei producție se așteaptă să totalizeze 3 mil. t/an (inițial 10—12%). Uniunea Sovietică are în plan importul de rocă fosfatică de calitate superioară din Maroc, în vederea creșterii gradului de utilizare a capacităților în instalațiile din țară.

Capacitatea de producție a instalațiilor de acid fosforic va crește anul acesta odată cu punerea în funcțiune a unei noi instalații de superacid la Cherepovetz, în urma semnării în 1989 a contractului între Spie Batignolles și Techmashimport. Capacitatea totală la Cherepovetz este de 2—2,4 mil. t/an H_2SO_4, 900 000 t/an P_2O_5 ca acid fosforic pe bază de apatită. În Chardzhou în Turkmenia, un nou complex de fosfat de amoniu este în curs de a fi completat în 1991. Totuși, datorită cererii interne care absoarbe orice creștere a producției, exportul de îngrășăminte cu fosfor este improbabil să crească.

Producția de îngrășăminte cu potasiu a crescut, de la 8,0 mil. t, la 10,9 mil. t K_2O în perioada 1982/83—1987/88 în timp ce consumul a crescut, de la 5 mil. t, la 7 mil. t K_2O. Importul de K_2O a rămas scăzut, 30 000 t între 1982/83—1986/87 dar apoi a crescut substanțial, la 240 000 t în 1987/88. Între timp, exportul de K_2O a atins 3 mil. t încă din 1984/85, crescînd de la 2,8 mil. t în 1982/83. Uniunea Sovietică este una din principalele țări producătoare de săruri de potasiu. Consumul intern, însă, a crescut în perioada 1982/83—1987/88, mai mult decît producția. Exportul a crescut în anii '80, de la 2,8 mil. t în 1982/83 la 3,3 mil. t în 1987/88. Totuși, în timp ce valoarea provenită din schimbul cu străinătatea, în special cu țările capitaliste, constituie o prioritate, un prim obiectiv în această industrie este aprovizionarea agriculturii din țară. Sînt prevăzute noi investiții în minele de potasiu. Cu noul zăcămînt Berezniki IV și cu extinderea capacității la Novosolikamsk, capacitatea de producție a Uniunii Sovietice va crește la 13,5 mil./t/an, pînă în 1994/95. Totuși, potențialul exportului se prevede să

rămînă relativ stabil, între 3,2—3,3 mil. t/an K_2O, pînă în 1992.
Deşi Uniunea Sovietică întîmpină aparent în industria îngrăşămintelor o serie de probleme, potenţialul pentru dezvoltare al acestei industrii în viitor este foarte mare.
Fertilizer International, nr. 273, 1989. p. 43.

L.P.

Dezvoltări în domeniul piretroizilor

În prezent, în cel de-al 12-lea an pe piaţă, produsul Decis (deltamethrin) este piretroidul cu cererea cea mai mare pe plan mondial şi continuă să-şi mărească participarea, deşi, acest produs nu este vîndut pe două pieţe importante şi anume în S.U.A. şi Japonia.
Produsul Decis este de 100 de ori mai eficient decît DDT-ul, de 80 de ori mai activ decît carbarilul, de 50 de ori mai activ decît malationul, de 40 de ori mai activ decît parathionul, de 10 ori mai activ decît permetrinul. Produsul nu este un amestec de izomeri ci un izomer d-cis. Aceasta îi conferă o calitate uniformă. Este un izomer al „Compound 161" descoperit de National Research Development Corp. din Anglia care a acordat licenţă firmei Roussel-Uclaf care a distribuit produsul în toate zonele lumii cu excepţia Statelor Unite, a Japoniei şi a ţărilor din commonwealth. Firma Roussel-Uclaf s-a ocupat de acest compus din 1975 şi a identificat 8 izomeri. După sintetizarea şi testarea fiecărui izomer, izomerul Decis a fost găsit, din punct de vedere biologic, cel mai activ. În 1977 a fost introdus la scară industrială sub denumirea comercială Decis.
În prezent, Decis însumează 1/3 din vînzările filialei Agrovet Div. În anul 1987, pentru prima oară, s-a înregistrat o uşoară scădere a vînzărilor de piretroizi, însă în 1988 a apărut o creştere de 20%. Se aşteaptă o nouă creştere în 1989.
Destinaţiile principale sînt:
1. Controlul lăcustelor (domeniu în care a fost aprobat de FAO în 1988 pentru utilizare în programele de control). În acest domeniu au fost vînzări semnificative în vestul şi nordul Africii. Produsul a fost ales datorită activităţii sale şi a impactului minor asupra mediului înconjurător.
2. Plantaţiile de orez. Utilizarea produsului Decis pentru aceste plantaţii, în Taiwan, Filipine, Thailanda, Malaezia, Brazilia, Columbia, Venezuela, Costa Rica, Guyana, Santo Domingo şi Mozambic a fost garantată.
3. Utilizarea produsului în amestecuri gata de utilizat. Un prim amestec este Deltaphos, o combinaţie de Decis şi hostathion. Plantaţiile de orez, de obicei, nu folosesc piretroizii din cauza toxicităţii acestora asupra peştilor. Deltamethrinul, de asemenea, prezintă toxicitate acută pentru peşti în condiţii de laborator, cînd se utilizează apă pură în acvariu, însă, în condiţii obişnuite, toxicitatea deltamethrinului faţă de peşti este foarte scăzută. S-au făcut o serie de teste în principalele zone producătoare de orez. Rezultatele în nouă ani de cercetare au arătat că, atunci cînd se utilizează o cantitate recomandată în mediul acvatic natural, deltametrinul nu are efect asupra vieţii sau creşterii peştilor. De aceea, în 1987 s-a făcut prima înregistrare a produsului pentru utilizare în plantaţiile de orez din Asia. Firma Roussel Uclaf a fabricat a doua nouă generaţie de piretrozi „tralomethrin". Acesta a început să fie comercializat în S.U.A., în colaborare cu firma Hoechst (Hoechst AG 54% şi Roussel Uclaf 40%, şi Japonia. Du Pont va comercializa produsul în aproximativ 30—40 ţări (sub licenţă).
Produsul Scout (tralomethrin) a fost lansat în S.U.A., în 1986 şi în Japonia, în 1987. Participarea pe piaţă a acestui produs a crescut în ambele ţări, în anul 1988. În prezent este înregistrat pentru utilizări în culturile de bumbac şi fasole soia în S.U.A. şi este prevăzută înregistrarea în anul 1990 pentru utilizare în culturile de cereale şi floarea soarelui. Tralomethrinul reprezintă, în prezent, 9% din activitatea de vînzări pe plan internaţional. În anii următori, sînt prevăzute noi înregistrări. Astfel, în 1990 va fi înregistrat piretroidul RU 38702. Are o activitate miticidală mai puternică decît alţi piretroizi în mod curent disponibili. Primele înregistrări vor fi în Franţa (1990), Spania şi Italia. Ru 38702 nu va înlocui Decisul deoarece nu are o arie largă de distrugere a insectelor. Va începe să fie utilizat, în principal, în culturile cu valoare înaltă, ca de exemplu: livezi, lămîi şi vegetale, datorită deosebitei activităţi miticidale a acestui produs. Roussel Uclaf cheltuieşte 8,5% din sumele provenite din vînzări pentru cercetare şi dezvoltare, în special, în domeniul insecticidelor. A fost semnat un contract cu Universitatea din Illinois care dezvoltă cercetări în domeniul insecticidelor fotodinamice. Activat de lumină, insecticidul intră în circuitul biochimic al insectei afectînd membranele interioare, care explodează.
Firma Roussel Uclaf distribuie o gamă largă de produse cu vînzări concentrate în Europa, Africa şi America Latină şi are filiale: Procida în Franţa, Sotrachim în Maroc, Procida Iberia în Spania, Sofaco în vestul şi sudul Africii, Coasta de Fildeş şi acţiuni în comun Hoechst-Roussel Agri-Vet Co. în S.U.A. şi Roussel — Hoechst Agro-Vet în Italia.
Ţările socialiste din Europa şi China cumpără direct. Valoarea vînzărilor de chimicale pentru protecţia recoltelor a fost în 1988 de peste 290 mil. $. Participarea exportului continuă să crească, în prezent însumînd aproximativ 2/3 din vînzările totale de pesticide. Creşterea participării în S.U.A. se va datora cererii interne în creştere, cererii în Orientul Îndepărtat şi Orientul Mijlociu.
Farm. Chemicals International, 3, nr. 1, 1989, p. 8.

L.P.

Piaţa pesticidelor în R. P. Chineză

Agricultura din R. P. Chineză necesită cantităţi mari de pesticide. Aceste necesităţi sînt mai accentuate în sectorul grîului şi bumbacului, puternic atacate de insecte şi boli.
Motivele pentru această utilizare selectivă sînt golurile de producţie datorate, parţial, lipsei de materii prime. În timp ce necesarul de materii prime pentru 1988 era stabilit la 260 000 t pentru cele aproximativ 203 formulări de pesticide, au fost disponibile numai 160 000 t. În ultimii ani, producţia chineză de pesticide a scăzut, de la 537 000 t/an în 1980, pînă la 203 200 t în 1986 (din care 157 000 t insecticide, 16 000 t fungicide, 15 400 t erbicide). Această situaţie se datoreşte faptului că R. P. Chineză a redus în mod conştient şi apoi a eliminat complet producţia de pesticide cu conţinut de hidrocarburi clorurate BHC şi DDT, din cauza dificultăţilor întîmpinate. Evoluţia producţiei de pesticide din China în perioada 1980—1986 a fost următoarea (mii t):

Tabelul 1

Sortimentul	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Total	537,0	484,0	456,7	331,3	298,3	204,3	203,2
B H C	268,4	264,3	306,5	43,5	0,5	—	—
D D T	19,5	14,7	10,9	10,1	8,2	—	—
Trichlorphon (50%)	24,7	21,7	22,8	27,8	24,1	13,8	18,9
Dichlorvos (50%)	67,7	52,4	43,8	41,6	48,3	43,1	31,9
Sulfat de cupru	1,6	0,8	0,3	1,1	0,8	1,2	1,6
P C P	1,1	7,5	7,5	4,4	3,6	5,5	6,7

Ca urmare a lipsei, au crescut puternic preţurile pesticidelor şi, în afară de aceasta, pe pieţele locale au apărut produse false, neeficiente.

Chemische Industrie, nr. 4, 1989. p. 72

L.P.

Aspecte conjuncturale în industria sulfului din Statele Unite

Producţia de sulf Frasch şi recuperat din S.U.A. a fost de 9,61 mil. t în 1988 în comparaţie cu 9,36 mil. t în anul anterior. Această creştere s-a datorat cererii mari în industria îngrăşămintelor cu fosfor. Consumul de sulf elementar a fost în 1988 de 11,67 mil. t cu ~ 15% mai mare faţă de cel din 1987. Producţia de sulf Frasch, de 3,17 mil. t, a fost puţin mai mică decît în 1987, deşi s-a reînceput activitatea la zăcămîntul Caminada Pass (considerat, pînă acum, epuizat) în octombrie 1988 şi în zăcămintele de la Comanche Creek în decembrie 1988. Producţia sulfului recuperat de S.U.A. din rafinăriile de petrol, a crescut tot timpul, ajungînd la 3,94 mil. t, în timp ce producţia de sulf recuperat din gazele naturale, de 2,50 mil. t, a fost puţin mai mică decît în 1987.

Transportul naval de sulf elementar al producătorilor din S.U.A., în 1988, a fost de 10,81 mil. t, cu 10% mai mult faţă de 1987.

Deşi s-a înregistrat o creştere generală în producţia sulfului, în anul 1988 aceasta nu a compensat creşterea consumului. Ca urmare, stocurile au fost, la sfîrşitul anului 1988, de 1,11 mil. t, comparativ cu 2,31 mil. t la sfîrşitul anului 1987. Pentru prima oară în 70 de ani, stocurile de sulf Frasch au scăzut la ~ 1 mil. t. Corespunzător, importurile de sulf au fost estimate pentru 1988 la 2,01 mil. t aproximativ 26% mai mari decît 1,60 mil. t importate în 1987. Exporturile de sulf (tabelul 1) au totalizat 1,21 mil. t în 1988 faţă de 1,30 mil. t în 1987. Statele Unite aprovizionează cu sulf multe pieţe din lume, deşi, numai trei ţări, Belgia/Luxemburg, Brazilia şi Mexic preiau cantităţile cele mai mari.

Tabelul 1

EXPORTUL DE SULF AL STATELOR UNITE (MII T)

Ţara importatoare	1986	1987	1988
Belgia/Luxemburg	147	180	300
Franţa	19	25	—
R. F. Germania	44	28	—
Olanda	—	—	28
Turcia	19	18	—
Anglia	47	68	—
Maroc	564	108	40
Senegal	56	48	66
Africa de Sud	19	26	..
Tunisia	322	64	21
Canada	—	15	33
Mexic	139	222	211
Brazilia	188	258	248
Columbia	14	21	35
India	66	85	39
Indonezia	53	24	59
Israel	25	—	—
Coreea de sud	1	14	21
Filipine	—	—	11
Taiwan	49	23	22
Thailanda	—	—	12
Australia	1	12	12
Total	1 895	1 297	1 209

Deşi exportul în Brazilia şi Mexic a scăzut în 1988 faţă de 1987, aceste ţări împreună cu Belgia/Luxemburg, ocupă, în continuare, primele trei locuri în ceea ce priveşte importul de sulf din S.U.A. În timp ce nu s-a remarcat nici o creştere semnificativă de sulf pe alte pieţe, s-a înregistrat o scădere a vînzărilor în Maroc. Acestea au scăzut, de la 108 000 t în 1987, la 40 000 t în 1988. Similar, exportul în India a scăzut, de la 85 000 t, la 39 000 t, iar în Marea Britanie s-a redus la zero.

Sulphur, nr. 202, 1989, p. 9.

L.P.

Aspecte conjuncturale ale industriei de uree în India

Producţia de îngrăşăminte cu azot din India a continuat să crească în anul 1987/88, de la 10,6 mil. t, la 10,9 mil. t. Producţia de uree a crescut, de la 9,6 mil. t în 1986/87, la 9,8 mil. t în 1987/88. Aceasta a fost totuşi o creştere mică avînd în vedere că în 1986/87 producţia a crescut cu 2 mil. t faţă de anul anterior. Deşi producţia a crescut puţin, disponibilul de uree din ţară a putut acoperi cererea. Aceasta a fost reflectată în scăderea importului. În anul 1987/88, importul de uree a totalizat numai 380 000 t, o scădere de 82% faţă de anul anterior şi numai 7% din cantitatea importată în 1985/86. Principalele ţări exportatoare de uree în India sînt arătate în tabelul 1.

Tabelul 1

IMPORTUL DE UREE ÎN INDIA (MII T)

Ţara	1985/86	1986/87	1987/88
Uniunea Sovietică	314	578	226
Libia	294	76	—
Olanda	229	382	—
Abu Dhabi	223	68	—
Kuwait	207	67	—
Arabia Saudită	205	85	—
Bulgaria	193	111	—
Qatar	145	62	—
Italia	137	108	38
R. D. Germană	121	104	21
Total import India	2 828	2 166	380

Uniunea Sovietică a fost singura ţară cu un export semnificativ, urmată de Italia şi R.D.G. cu cantităţi foarte mici. Golful Arab a fost deosebit de afectat în ultimii doi ani de micşorarea importului de uree al Indiei; exportul din această zonă către India a scăzut, astfel, de la peste 1 mil. t în 1985/86, la zero în ultimul an. Reducerea importului în India s-a datorat politicii guvernului, de reducere a nivelului înalt al stocurilor din ţară datorat acumulării timp de mai mulţi ani cînd consumul a fost scăzut. Astfel, stocurile au scăzut, de la 3,16 mil. t N în octombrie 1987, la 2,6 mil. t N în octombrie 1988. În anul 1987/88, consumul de îngrăşăminte cu azot a crescut foarte puţin faţă de anul anterior. Acest consum este apreciat la 5,9 mil. t N, mai mare doar cu 2% faţă de anul anterior.

Nitrogen, nr. 178, mar.-apr. 1989, p. 6

L.P.

Consumul de metale neferoase în ţările capitaliste

Consumul diferitelor metale neferoase în ţările capitaliste a crescut puternic în anul 1988, dintre care, cel mai mult cel de staniu şi nichel. Producţia nu a putut să acopere cererea, aşa că s-a apelat din nou la rezerve. Numai cererea de

aluminiu a scăzut puțin la sfîrșitul anului 1988. Cantitatea de cupru, zinc, plumb și nichel a scăzut pînă la valoarea minimă necesară utilizării. Rezervele de staniu, care erau foarte mari, au scăzut. În tabelul 1 se prezintă consumul actual de metale neferoase în țările capitaliste (mii t):

Tabelul 1

Metalul	1987	1988	Schimbări, %
Aluminiu	13 695	14 229	+3,9
Cupru	8 062	8 249	+2,3
Zinc	5 012	5 244	+4,6
Plumb	4 182	4 269	+2,1
Nichel	637	680	+6,8
Staniu	169	182	+7,7

Europa Chemie, 26 apr. 1989, p. 182

L.P.

Aspecte conjuncturale ale pieței policlorurii de vinil în Europa de vest

Vînzările Europei de vest de policlorură de vinil au crescut, din 1984 pînă în 1988, în medie cu 6%, ajungînd la 4,9 mil. t, în valoare de 9 mrd. DM. Rezervele firmelor producătoare au scăzut. Deși conjunctura este bună, nu sînt necesare noi investiții pentru a nu se produce supracapacități ca în prima jumătate a acestui deceniu. Acest avertisment a fost lansat de firma European Vinyls Corp. (EVC), cel mai important producător din Europa de vest. Conform firmei, din 1987 capacitățile au fost utilizate complet, iar rata medie de creștere a fost de numai 2% ceea ce corespunde, însă, dezvoltării economice pe termen lung. Firma EVC livrează, în prezent, produsele direct din fluxul de producție, nu din rezervele din depozit. Scopul producătorilor nu va trebui să fie mărirea procentului vînzărilor, ci stabilizarea pieței, atît din motive ciclice, cît și din motive ecologice. Au fost dezbătute, în cadrul protecției mediului înconjurător, problemele legate, nu numai de conținutul de clor, ci și de deșeuri.

Chemische Industrie, nr. 5, 1989, p. 33.

L.P.

Investiții pentru protecția mediului înconjurător pe plan mondial (mil. DM)

	1983	1984	1985	1986	1987
Investiții pentru protecția mediului înconjurător					
Îndepărtarea deșeurilor	55	49	55	64	69
Protejarea apelor	377	308	237	337	458
Purificarea aerului	249	233	313	402	483
Poluarea fonică	20	9	12	19	24
Total	701	599	617	822	1 034
Costuri pentru protecția mediului înconjurător (inclusiv degradări instalații)					
Îndepărtarea deșeurilor	504	591	669	797	991
Protejarea apelor	1 591	1 749	1 878	2 051	2 244
Purificarea aerului	743	849	913	982	1 109
Poluarea fonică	62	82	74	78	86
Total	2 900	3 271	3 534	3 908	4 430

Chemie Ingenieur Technik, **61**, nr. 5, 1989, p. 379

L.P.

• tehnico-științifice

Alegerea procedeelor de fabricație a CO sau a $H_2 + CO$ în funcție de economicitate

O serie de produse chimice, ca de exemplu, fosgenul, policarbonații, acidul formic, acidul acetic, metanolul, oxo-alcoolii și intermediarii pentru spumele poliuretanice sînt obținute pornind de la CO sau un amestec de $H_2 + CO$. Mai mult de 80% din costul de fabricație al unor produse chimice este determinat de costul de fabricație al CO sau al H_2+CO. Astfel, este important să se știe factorii care influențează costul acestor gaze și să se ia, la început, decizii pentru proiectare, care au cea mai mare influență asupra costurilor de fabricație ale acestora. Următorii factori au o mare influență asupra costurilor de fabricație ale CO și H_2+CO: capacitatea instalației, costul și natura materiei prime utilizate. Condițiile optime pentru capacitățile instalației și pentru materiile prime utilizate la obținerea CO sau $CO+H_2$ la preț scăzut sînt: capacități mari de producție, raport H_2/CO înalt, cost scăzut al materiei prime utilizate, disponibilitatea materiilor prime, din care, prin conversie, poate fi obținut un gaz cu raportul exact cerut de H_2/CO. Unele modificări ale capacității de producție schimbă necesarul tipului optim de materii prime și prețurile lor, în funcție și de sediile instalațiilor. O mare varietate de materii prime (hidrocarburi) sînt disponibile pe plan mondial. Cu excepția gazelor naturale, acestea provin din rafinării și din industria petrochimică. Exemple, în ordinea descrescătoare a raportului H/C, sînt: metanol, LPG, nafta, țiței greu, bitum, cocs de petrol brut, cocs de petrol calcinat. Adesea, cea mai convenabilă materie primă pentru un proiect nu este disponibilă la o singură amplasare planificată. Dacă, pe de altă parte, pot fi considerate amplasamente alternative pentru un proiect, nu trebuie să se țină seama numai de numărul materiilor prime disponibile, ci și de numărul combinațiilor materiilor prime și de capacitățile instalațiilor. Aceasta mărește oportunitatea găsirii condițiilor datorită cărora se obțin costuri scăzute de producție. Pentru acest motiv, merită atenție amplasamentele alternative de instalații cu condiții favorabile și compararea costurilor la aceste amplasamente. Aceste comparații trebuie să țină seama de toate elementele costurilor producției care includ de exemplu: costurile materiilor prime, costurile utilităților, costurile personalului și cheltuielile generale, subproduse creditate și costurile capitale. Evaluarea schimbărilor posibile în viitor, în costurile producției, datorită alegerii condițiilor mai importante în timpul duratei de funcționare a instalației, este studiată ținînd cont de eficiență și riscul analizei. În toate procedeele și materiile prime pentru fabricarea CO, hidrogenul apare ca un subprodus. Pentru a obține costuri minime de producție pentru CO ca produs principal, sînt avantajoase materiile prime din care se obține un gaz de cracare cu un raport minim H_2/CO. La capacitate sub aproximativ 20 000 N m³/h CO sînt convenabile hidrocarburi ușoare, care, din punctul de vedere al densității, se află între gazele naturale și nafta. La capacități peste aproximativ 20 000 N m³/h CO, costuri de producție scăzute se obțin cu hidrocarburi grele, în ceea ce privește densitatea, aflate între nafta și cocsul de petrol.

1. *Procedeul de reformare a CO_2.* Utilizînd ca materie primă hidrocarburi uşoare, se obţin costuri de producţie scăzute prin procedeul de reformare a CO_2. În plus, în afară de hidrocarburi uşoare, acest procedeu necesită CO_2. ieftin. Hidrocarburile, cum ar fi gazul natural cu conţinut înalt de CO_2, sînt, deci, deosebit de convenabile ca materii prime. Dacă acestea nu sînt disponibile sau dacă conţinutul de CO_2 este prea mic, CO_2 de la gazul de cracare din instalaţia de reformare este alimentat înapoi la materia primă (hidrocarbură). CO_2 trebuie să fie, sau importat, sau recuperat şi anume CO_2 disponibil din gaze (ex. din gazele de fum din reformer). Surse de import de CO_2 ieftin includ, de exemplu, instalaţii pentru producţia de H_2, NH_3, oxid de etilenă. Sursele de CO_2 sînt, de asemenea, atractive din punct de vedere economic cînd CO_2 poate fi transportat la o oarecare distanţă, prin conducte, la instalaţia de CO.

2. *Oxidarea parţială.* Dacă nu există nici o sursă disponibilă de CO_2 sau dacă costurile CO_2 sînt mari, se utilizează procedeul de oxidare parţială a hidrocarburilor uşoare. În acest procedeu, în afară de materia primă—hidrocarbura uşoară —, este necesar oxigenul pur. La o capacitate a instalaţiei de mai puţin de 15 000 N m³/h CO, O_2 poate fi obţinut la costuri inferioare de la o conductă. La capacităţi mari ale instalaţiilor de CO, poate fi posibilă reducerea costurilor O_2 cu ajutorul unui sistem de generare a O_2 propriu instalaţiei.

În condiţiile arătate în tabelul 1, oxidarea parţială a cocsului de petrol la capacităţi peste 20 000 N m³/h realizează costuri de producţie scăzute. Cu cocs de petrol brut ca materie primă, este obţinut un gaz de cracare care conţine un surplus, cel mai mic posibil de H_2, cu un raport H_2/CO de 0,5. Acesta se apropie de obţinerea raportului zero al produsului ideal H_2/CO.

3. *Reformare cu abur.* Utilizarea reformării cu abur este limitată la materii prime — hidrocarburi — în limita densităţilor dintre gazul natural şi nafta. Este cel mai puţin disponibil, numai pentru producţia CO pur, cu o obţinere a unui raport minim H_2/CO în gazul de cracare din gazul natural alimentat, de aproximativ 3,0.

4. *Reformarea autotermică, reformarea O_2.* Acest procedeu este o combinaţie între reformarea cu abur şi oxidarea parţială într-un singur reactor. Este utilizat numai pentru reformarea hidrocarburilor în limitele densităţii gazului natural. Raportul minim de H_2/CO care poate fi obţinut este de aproximativ 1,6. Acest procedeu este, din punct de vedere economic, inferior procedeului de reformare a CO_2 dacă CO este cerut ca singur produs.

5. *Cracarea metanolului.* Cracarea metanolului este avantajoasă pentru acele proiecte în care preţul metanolului este destul de scăzut şi, de asemenea, dacă poate asigura o perioadă de timp avantajoasă. Costurile fixe ale cracării metanolului sînt mici cînd în procedeele de reformare rezultă costuri de investiţii scăzute. Pe de altă parte, riscurile costurilor stocului de materie primă sînt mari datorită nesiguranţei cursului preţului metanolului.

Tabelul 1

ELEMENTELE COSTULUI DE PRODUCŢIE AL CO

Amplasamentul proiectului	Europa de vest
Perioada de construcţie, luni	
Reformare catalitică	20
Oxidarea parţială a gazelor naturale	20
Oxidarea parţială a bitumului şi cocsului de petrol	30
Timpul de funcţionare, h/an	8 000
Durata de serviciu, ani	10
Rata internă din profit, %	20
Costurile materiei prime	
Gaze naturale, DM/Gcal.	40
Bitum, DM/t	300
Cocs de petrol brut, DM/t	100
CO_2, DM/N m³	0,02
O_2, DM/N m³	0,15
Costurile utilităţilor	
Combustibil gazos, DM/Gcal.	40
Energie electrică, DM/kWh	0,10
Apă de răcire, DM/m³	0,05
Apă de alimentare a cazanului, DM/m³	1
Abur la presiune scăzută, DM/t	23
Valoarea subproduselor	
Abur la presiune medie, DM/t	30
Abur la presiune înaltă, DM/t	40
H_2, gaz rezidual, DM/Gcal.	40
Condensat de abur, DM/t	1
CO_2	0
N_2	0
Personal, DM/om-ani	60 000
Întreţinere, % din cost. inv. instalaţie/an	3

6. *Gazeificarea la presiune scăzută din cocs de petrol calcinat.* Acest procedeu este avantajos numai pentru instalaţiile cu capacitate relativ mică pentru producerea CO la puritate de aproximativ 98% fără altă purificare.

7. *CO de la gazele de cracare.* Utilizînd gazele cracate din materia primă petrochimică de la instalaţiile existente este posibilă o funcţionare la costuri de producţie foarte favorabile, deoarece nu sînt necesare investiţii pentru producţia gazului cracat. Este, de exemplu, interesant să se producă CO de la gazul cracat într-o instalaţie existentă pentru producţia H_2. În eventualitatea că producţia de gaz (instalaţia de reformare cu abur, reactorul de oxidare parţială) are o suficientă capacitate, poate fi produs CO suplimentar în timp ce se menţine disponibilă producţia de H_2.

8. *CO din gazele exhaustive.* În prepararea CO conţinut în gazele exhaustive cum ar fi, de exemplu, gazele de furnal — pot fi obţinute costuri de producţie scăzute cînd gazul exhaustiv este disponibil la preţul combustibilului. În diferite circumstanţe, o creştere a costului producţiei poate risca creşterea pînă la pericolul opririlor de funcţionare neplanificate în instalaţia care furnizează gazul exhaustiv.

9. *H_2+CO.* Nu este nici o diferenţă tehnică mare între instalaţiile pentru producerea CO şi instalaţiile pentru producerea H_2+CO prin reformare catalitică sau oxidare parţială. În producţia CO, de exemplu, H_2 apărînd drept coprodus este utilizat drept combustibil. Pe de altă parte, acest H_2 este exportat ca un produs în producţia H_2+CO. Costurile adiţionale pentru creşterea purităţii H_2 sînt relativ scăzute. Costurile de producţie ale H_2+CO sînt ţinute la nivelul lor scăzut cînd procesul de cracare produce direct cantităţile de H_2 şi CO cerute ca produse.

10. *Reformare catalitică.* În reformarea catalitică a hidrocarburilor uşoare, este realizabil un raport H_2/CO, de la aproximativ 0,4, pînă la 7. La nivelul H_2/CO de aproximativ 0,4 la 3, acesta este realizabil prin reformarea CO_2 şi între limitele H_2/CO de ~ 3 la 7, prin reformarea cu abur a hidrocarburilor uşoare. Raportul minim H_2/CO care se poate obţine direct prin reformarea CO_2 este de aproximativ 0,4. Dacă se cere H_2 şi CO într-un raport H_2/CO mai mic de 0,4 surplusul de H_2 este separat şi utilizat pentru încălzirea instalaţiei de reformare a CO_2.

11. *Oxidare parţială.* În contrast cu reformarea catalitică, oxidarea parţială admite numai anumite raporturi H_2/CO în obţinerea gazului de cracare, corespunzînd raportului C/H în materia de alimentare, ca de exemplu, pot fi aproximativ 1,8 în gazele naturale, ~ 1,1 în nafta, ~ 9,9 în bitum şi de aproximativ 0,5 în cocs de petrol. În limite, fiecare dintre aceste raporturi H_2/CO pot fi reduse prin alimentare de CO_2 cu materia primă sau pot fi mărite prin creşterea alimentării cu abur odată cu materia primă.

Pentru producerea H_2 şi CO într-un raport H_2/CO apreciabil scăzut este necesară separarea surplusului de H_2 din gazul de cracare. În costurile CO, acest H_2 este nominalizat ca export de gaz combustibil la nivelul preţului încălzirii.

12. *Conversia CO.* Pentru producţia de H_2+CO într-un raport înalt H_2/CO, surplusul de CO este convertit la H_2 într-un proces catalitic în aval.

13. *Import de H_2.* Costurile producţiei sînt la un minimum cînd este disponibil un gaz rezidual bogat în H_2 (exemplu, de la o instalaţie de olefine sau de la un cuptor de cocserie), la preţurile încălzirii. După separarea compuşilor nedoriţi (exemplul CH_4, CO_2) din acest gaz

rezidual este produs un amestec cu raportul H_2/CO cerut, prin amestecarea unui gaz de cracare bogat în CO, care poate fi luat, de exemplu, din instalația de reformare a CO_2.

Deci, în concluzie, în limitele raportului H_2/CO variind de la zero pînă la 0,5, reformarea CO_2 din hidrocarburi ușoare concurează cu oxidarea parțială a cocsului de petrol. În condițiile arătate în tabelul 1, pragul de rentabilitate al ambelor procedee este peste 15 000 N m³/h CO. În limitele raportului H_2/CO, de la aproximativ 0,9 la 1,8, oxidarea parțială a gazelor naturale cu creșterea capacității de CO înlocuiește reformarea hidrocarburilor ușoare.

Menținerea raportului H_2/CO de 1,8 obținut direct la oxidarea parțială a gazelor naturale duce la cheltuieli minime pentru producerea gazului de sinteză în instalații de capacitate variată. Oxidarea parțială a gazelor naturale constituie factorul dominant în menținerea unor rapoarte H_2/CO de 1,8—3 la instalații cu gamă largă de capacități. Conversia CO contribuie la creșterea raportului H_2/CO la peste 1,8.

La un raport H_2/CO care este peste 3, reformarea cu abur a gazelor naturale devine mai rentabilă decît oxidarea parțială a gazelor naturale. La un raport înalt H_2/CO și o capacitate mare de CO, oxidarea parțială a cocsului de petrol cu conversia CO în aval, devine competitivă cu reformarea cu abur a gazelor naturale.

Deși gazul de sinteză este un amestec de H_2 și CO, fabricarea acestuia este realizată pe aceleași căi descrise mai sus. Este omisă numai separarea gazului de cracare în produse pure H_2 și CO. Prin urmare, costurile de producție descresc datorită costurilor de investiții mici și a necesarului scăzut de energie electrică. Astfel, cea mai convenabilă materie primă în obținerea gazului de sinteză, poate fi determinată, așa cum s-a menționat, în funcție de capacitatea instalației și a raportului H_2/CO.

Presupunerile făcute la stadiul planificării cu privire la costuri sau prețuri și disponibilitățile sau cererea de materii prime, produse, utilități etc. constituie alegerea în timpul fiabilității instalației. Cele mai mari efecte asupra costurilor producției de CO și H_2+CO se obțin prin schimbări în: disponibilitatea și prețul materiei prime, precum și rata capacității și fiabilitatea instalației. Printre alte elemente, trebuie să se țină seama de sensibilitatea costurilor de producție legate de aceste schimbări care au importanță în stabilirea conceptului proiectului alternativ. Cînd prețul materiilor prime crește, numai reformarea CO_2 din hidrocarburile ușoare și oxidarea parțială a cocsului de petrol produc cele mai mici schimbări în costurile de producție.

Desigur, nivelul prețului scăzut al cocsului de petrol, oxidarea parțială a cocsului de petrol, nu sînt afectate de creșterea prețului. În reformarea CO_2 din hidrocarburi ușoare este necesar un consum mai mic de hidrocarburi, în comparație cu alte procedee, care conduce la creșterea, relativ mică, a costurilor producției. În acest proces, o reducere a utilizării capacității instalației, de asemenea, conduce la o creștere mai puțin semnificativă a costurilor de producție decît în alte procedee, datorită costurilor de investiții scăzute.

Reducerea gradului de utilizare a capacităților pentru oxidarea parțială din cocs de petrol, pe de altă parte, conduce la creșterea foarte mare a costurilor de producție în comparație cu alte procedee, din cauza costurilor sale de investiții, care sînt mari.

Hydrocarbon Processing, nr. 4, 1989, p. 37.

L.P.

Instalație de granulare prin pulverizare

Ultimele sisteme de granulare testate în industria de îngrășăminte, de Extramet Industrie, concurează tehnicile tradiționale. Noile procedee, „prin pulverizare" constau din transformarea combinațiilor reactive lichide în granule solide. Firma menționează că rezultatele noului procedeu constă, nu numai din obținerea unui produs de calitate superioară, ci, de asemenea, și a unei productivități mai bune. Procesul constă în folosirea vibrației într-un flux de lichid, care este alimentat prin orificiile unei plăci circulare, care produce separarea soluției în granule prin răcirea și solidificarea picăturilor.

Atunci cînd se intensifică frecvența vibrației asupra fluxului, procesul poate să asigure obținerea unor granule deosebit de regulate ca mărime, cu o granulometrie de 2,15 mm și 4 mm. Unul din avantajele acestui sistem asupra sistemului tradițional prin pulverizare este că îngrășămîntul nu se acumulează pe placă și nici pe pereții turnului de granulare. Deoarece nu este necesară întreruperea funcționării pentru spălare, noul proces poate să funcționeze continuu, în timp ce absența reziduurilor înlătură necesitatea reciclării îngrășămîntului. O instalație standard cu opt pulverizatoare, fiecare echipat cu un vibrator electromagnetic de 40 W, este capabilă să producă peste 1 000 t/an granule de azotat de amoniu.

Fertilizer International, nr. 273, 1989, p. 68.

L.P.

Un nou procedeu de obținere a amoniacului. I

Energia constituie singura, cea mai importantă componentă în costurile producției de amoniac și eficiența energiei a fost una din principalele obiective în dezvoltarea tehnologică de-a-lungul anilor. Consumul de energie în primele instalații de amoniac bazate pe cocs, cînd capacitatea instalației era foarte mică și o producție la scară mare necesita mai multe linii paralele, iar fiecare proces era condus separat, era foarte mare, de aproximativ 88 MJ/t. Eficiența energiei a fost substanțial îmbunătățită prin creșterea capacității instalației și, corespunzător, reducînd numărul liniilor paralele, însă procedeul de reformare cu abur pus la punct în Statele Unite în anii '40, preluînd avantajul prețului scăzut al gazelor naturale, a deschis calea oportunității pentru recuperarea eficientă a energiei. După 1963, instalațiile de amoniac aveau o capacitate, într-o singură linie, de peste 600 t/zi, deși instalațiile obținute de acest tip aveau, în paralel, compresoare pentru gazul de sinteză și consumul de energie a fost micșorat la aproximativ 38—40 MJ/t NH_3. Trebuia, însă, să apară noi perfecționări, avînd în vedere că necesarul de energie teoretic calculat pentru o tonă de amoniac este de aproximativ 18,4 MJ/t. Aceste perfecționări le-a realizat firma Kellogg. Instalațiile de amoniac importau cantități mari de electricitate, pentru motoarele compresorului de gaz de sinteză și alte acționări mecanice, în timp ce exportau cantități considerabile de abur produs la diferite presiuni, în diferite părți ale instalației, și eliminau multă căldură de nivel inferior prin refrigeratoare. Deși, în termeni de energie totală, instalația de amoniac era în echilibru, Kellogg a demonstrat că poate fi posibilă acționarea compresorului cu gaz de sinteză, cu energie recuperată în loc de electricitate scumpă. Principala problemă a fost că, în tipurile de instalații existente de amoniac, nu numai cantitatea, ci și calitatea aburului recuperat era insuficientă pentru scopul urmărit. A fost, deci, necesară revizuirea completă a fluxului tehnologic pentru optimizarea condițiilor, pentru o producție de abur la presiune înaltă. Aceasta implica recuperarea unei cantități mai mari de căldură de nivel scăzut, pentru scopuri cum ar fi procesele de preîncălzire a materiilor prime și apa de alimentare a cazanului. Avînd în vedere toate acestea, Kellogg a făcut unele schimbări în echipamentul instalației. Compresoarele gazului de sinteză, care pînă atunci erau mașini cu piston, au fost înlocuite cu turbocompresoare centrifugale, mult mai compatibile, cu noi turbine acționate cu abur. Ținînd cont de densitatea mică a gazului de sinteză pentru amoniac, capacitatea minimă a acestor mașini, de neschimbat prin limitările fabricării, erau atunci de aproximativ 600 t/zi, însă aceasta era aproximativ capacitatea maximă pentru care a fost posibilă proiectarea convertizorului pentru sinteză izotermică cu un singur strat de catalizator răcit, tubular, care era utilizat în mod obișnuit pînă în acel moment. Acesta a fost înlocuit apoi cu un catalizator cu strat multiplu cu răcire indirectă între straturi sau prin călire, în care straturile de catalizator funcționau adiabatic. Instalații de amoniac mari integrate, într-o singură linie, au fost introduse atunci cînd cererea a crescut rapid. După anul 1965 și în anii '70, s-au construit multe astfel de instalații mari, atît în țările cu industrie dezvoltată cît și în țările

în curs de dezvoltare bogate în gaze. Capacitatea a crescut repede la 1 000 t/zi și peste. Odată clarificată situația brevetelor, au apărut alți deținători de licențe și contracte, adoptînd conceptul și realizînd variantele lor proprii.

Procedeul integrat de obținere a amoniacului cuprinde următoarele faze principale: desulfurarea materiei prime, reformarea primară cu abur, reformarea secundară, deplasarea CO la temperatură înaltă, deplasarea CO la temperatură scăzută, îndepărtarea regenerativă a dioxidului de carbon, metanizarea, sinteza amoniacului. De două ori în anii '70 prețurile energiei au crescut brusc, în 1973/74 și apoi în 1979. Creșterea în 1973/74 a fost mai mare. Ca rezultat, s-a produs o scădere a cererii de amoniac. Unii producători s-au izolat temporar de la efectele creșterii prețului energiei prin încheierea contractelor favorabile de aprovizionare pe termen lung cu gaze, mulți alții au fost forțați să scadă prețul produsului pe piață. Aceștia au devenit incapabili să amortizeze investițiile foarte mari. Atunci s-au făcut eforturi mari pentru perfecționări ale procedeelor. Acestea includ: sisteme pentru separarea și recircularea hidrogenului din gazul de purjare care este îndepărtat din bucla de sinteză pentru a preveni acumularea la un nivel inacceptabil a argonului, metanului și a altor inerte în gazul circulant; metode noi cu consum de energie scăzut, pentru separarea CO_2; perfecționări ale catalizatorului; înlocuirea convertizoarelor interne cu altele noi, proiectate mai eficient. Au fost dezvoltate noi procedee integrate care includ perfecționările menționate și alte perfecționări cu economie de energie care nu au putut fi ușor încorporate în instalațiile existente. Printre procedeele mai importante se poate menționa procedeul Braun Purifier în prezent utilizat în diverse instalații mari și procedeul AMV al firmei ICI care este utilizat din 1985 în instalația de 1 120 t/zi a filialei C-I-L Inc., a firmei ICI, la Lambton, Ontario. În procedeul Braun, instalația de reformare funcționează deliberat sub condiții mai severe decît în instalația integrată obișnuită, permițînd economie la combustibilul cerut pentru cuptor. Se introduce aer auxiliar pentru a se asigura că o mai mare cantitate decît cea obișnuită de metan care pătrunde, este arsă sau reformată în instalația de reformare secundară; este introdus aer suplimentar, care înseamnă că gazul de sinteză conține o proporție mai mult decît stoichiometrică de azot. Surplusul de azot este îndepărtat împreună cu argonul, metanul și alte inerte, într-un sistem imediat înainte de compresorul de gaz de sinteză. Nivelul de inert în bucla sintezei este, astfel, mult mai scăzut decît într-o instalație obișnuită și gazul de purjare este pur și simplu circulat din nou prin sistemul criogenic. Pentru a echilibra recuperarea căldurii inferioare din conducta de gaz de fum a instalației de reformare, aerul de proces din compresor este antrenat printr-o turbină de gaze de ardere sărace, a căror căldură de evacuare este utilizată la preîncălzirea cuptoarelor de combustie cu aer. Similar, procedeul AMV, transferă o mare parte din sarcina reformării în instalația de reformare secundară și produce un gaz de sinteză cu o proporție superstoichiometrică de azot, însă, în acest caz, surplusul de azot și inert sînt îndepărtate într-un sistem convențional de recuperare a gazului de purjare criogenic. Alte caracteristici ale acestui procedeu sînt mai puțin obișnuite. Aproximativ jumătate din aburul de proces necesar este obținut prin evaporarea condensatului de proces recirculat (împins din gazul de proces spre secția de transfer CO) direct în gazul de alimentare din instalația de reformare într-un saturator. Acesta reprezintă un cîștig suplimentar prin eliminarea unui efluent lichid. Bucla de sinteză funcționează sub presiune scăzută neconvențională (85 bari), necesitînd numai compresoare într-o singură treaptă. Neconvențional, de asemenea, rezervorul de compresie și compresoarele de recirculare sînt mașini separate și fiecare este acționat electric, utilizînd curent de la un alternator al unui compresor cu aer acționat cu turbină de abur. Acesta este capabil să furnizeze toată acționarea electrică în instalație dacă aburul la presiune înaltă nu este cerut în afara instalației. Un catalizator dezvoltat de ICI este pe bază de fier, însă cu promotori speciali, dînd bune rezultate la presiune scăzută. Acesta este utilizat în convertizorul de sinteză și este constituit din trei straturi cu un schimbător de căldură intern și este substanțial mai mare decît cel obișnuit pentru a corespunde funcționării la presiune scăzută.

În continuare, se vor descrie dezavantajele actualei generații de procedee cu consum mic de energie, care, deși includ un număr semnificativ de diferențe față de conceptul instalației de bază, ele sînt totuși doar modificări ale acestui concept, astfel: instalația este integrată, cu un sistem sofisticat de recuperare a energiei și este necesară o instalație la scară mare pentru a putea fi economică. Există un număr de deficiențe față de instalația de amoniac integrată, într-o singură linie. Cea mai evidentă dintre acestea este lipsa flexibilității de acomodare la condițiile unei piețe slabe. În timp ce este posibil, probabil, de a menține o instalație mare la 60% din capacitatea nominală, eficiența scade progresiv. Sub anumite puncte, nu este posibil pe termen lung, de a menține stabilă balanța căldurii în diferite părți ale instalației și eficiența turbinelor și compresoarelor scade rapid. Pe de altă parte, dacă capacitatea poate fi împărțită la două instalații mai mici este posibil să fie oprită una și să funcționeze cealaltă cu capacitatea totală 100% și deci, la productivitate totală. Pentru instalațiile „gemene" mici (sub 500 t/zi) eficiente din punct de vedere energetic, sînt, însă, necesare investiții ceva mai mari pentru construirea acestora în comparație cu investițiile pentru instalații mari, cu capacitatea dublă, însă, la acestea din urmă, este cu mult mai costisitoare exploatarea. Alt dezavantaj major este timpul, greutatea și cheltuiala legate de punerea în funcțiune a instalației și oprirea din funcțiune a acesteia. Principalele probleme apar la cuptorul pentru reformarea catalitică. Într-o instalație de 1 000 t/zi sau mai mare, cuptorul pentru reformarea catalitică, este o structură foarte masivă și funcționează în operațiunile normale sub tensiune foarte aproape de limita la care materialul de construcție poate să o suporte. Temperatura gazului de combustie poate fi mai mare de 1 600°C sau 1 700°C în timp ce pereții tubului sînt menținuți la aproximativ 800°C. Datorită tensiunii termice implicate în răcirea tuburilor și a enormei expansiuni a materialului refractar cu care este căptușit cuptorul supus la temperatura obișnuită și la încălzirea acestuia, nici un material, cît de perfect ar fi, nu poate rezista mult timp. Astfel, o instalație pe bază de gaze naturale are nevoie de 26 de ore pentru repunerea în funcțiune de la rece; instalațiile pe bază de nafta pot să ajungă la 60 de ore (deși a fost propusă recent o metodă pentru reducerea acestui timp cu 10 și respectiv 22 de ore). În concluzie, continuitatea în funcționare este foarte importantă în cuptoarele pentru reformare catalitică, opririle și pornirile trebuind să fie făcute numai cînd este strict necesar. Dezavantajele de mai mică importanță sînt: costurile mari ale boilerului și conductelor pentru transportul aburului la 100 bari sau mai mult și investițiile de capital, complexitatea și costurile întreținerii în acționarea turbinei pe principalele mașini.

Nitrogen, nr. 176, 1989, p. 30.

L.P.

Un pigment magnetic pentru înregistrare perpendiculară

Un procedeu original de elaborare a hexaferitei de bariu substituite, care este un nou pigment cu performanțe bune pentru înregistrarea magnetică, a fost pus la punct de laboratorul Materiaux et Genie Physique, din Grenoble.

Înregistrarea magnetică perpendiculară este mult mai eficace decît înregistrarea longitudinală, practicată pînă acum, deoarece permite înregistrarea unei densități mult mai mari de informații pe unitatea de suprafață. De aceea, se înregistrează un interes crescut pentru punerea la punct a acestui pigment adaptat la această tehnologie.

Metoda de preparare a pigmentului constă în reacția, într-o autoclavă, a feritei de sodiu $FeNaO_2$ și a hidroxidului de bariu $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, în prezența unei cantități mici de apă.

Cu acest pigment s-au făcut încercări de evaluare ca mediu în discurile suple fabricate.

Informations Chimie nr. 296, iun-iul. 1988, p. 96.

B.

O nouă gamă de PVDF

Societatea Pennwalt Plastique a pus la punct un nou material plastic tehnic sub denumirea de Kynar C. Prin adăugarea unei cantităţi mici de carbon conductor, acest material a devenit conductor şi este utilizat la fabricarea vanelor, a pompelor, a tuburilor prin care vehiculează produse inflamabile susceptibile de a crea sarcini electrostatice sau acizi şi alte produse corosive. Utilizarea PVDF conductor permite să se evite acumularea de sarcini electrostatice atît în interior, cît şi în exteriorul acestor echipamente.
De asemenea, societatea a pus la punct un procedeu de rotomulaj al recipientelor cu structură sandviş (în exterior din PP şi în interior din PVDF) care pot fi utilizate pentru depozitarea produselor corosive şi a produselor chimice foarte pure.

Informations Chimie nr. 296, iun-iul. 1988, p. 93.
L.B.

Granulator cu stropire

Un nou procedeu de granulator a fost pus la punct de societatea Extramet Industrie. Noul procedeu cu stropire transformă amestecul de reactivi lichizi în granule solide. Astfel, nu numai că se obţin produse de calitate mai bună, dar există şi o productivitate mai mare. Procedeul implică utilizarea vibraţiilor la curgerea lichidului, astfel ca el să treacă prin găuri într-un taler circular, care face ca soluţia să se spargă în granule care apoi se răcesc şi se solidifică.
Prin potrivirea frecvenţei vibraţiilor la viteza de curgere, procedeul poate să asigure ca granulele să aibă dimensiuni regulate cu o granulometrie de 2,15 şi 4 mm. Un alt avantaj al acestui granulator este că îngrăşămîntul nu se acumulează pe placa de alimentare sau pe pereţii turnului de granulare. Deoarece nu este necesar să se întrerupă operaţia pentru curăţire, noul procedeu poate funcţiona continuu şi, nefiind reziduuri, nu este necesar să se recicleze îngrăşămîntul.

Fertilizer International, nr. 273, mai, 1989.
L.B.

Optimizarea sistemelor de reactoare pentru sinteza epiclorhidrinei

O importanţă tehnologică deosebită pentru obţinerea epiclorhidrinei (1-clor-2,3-epoxi-propan) o are sinteza prin diclorpropanol ca fază intermediară. Epiclorhidrina se formează din diclorpropanol prin descompunerea acidului clorhidric cu lapte de var. Procesul are loc într-o coloană cu talere sau într-un sistem format dintr-un reactor rezervor şi o coloană.
Pe scară industrială s-au testat trei sisteme diferite de reactoare pentru obţinerea epiclorhidrinei:
— o coloană cu nouă talere perforate cu alimentarea materiei prime la partea superioară;
— racordarea unui reactor înaintea coloanei sus menţionate;
— o coloană cu 19 talere perforate, cu alimentarea materiei prime la al treilea taler.
Talerele celor două coloane sînt construite identic; sînt diferite numai înălţimea orificiilor de prea-plin. Pentru descrierea sistemului de reactoare, s-au folosit următorii factori, ca elemente ale modelului matematic: reacţiile chimice, echilibrul dintre componente în fază de vapori şi în fază lichidă, influenţa sărurilor asupra stării de echilibru. S-au luat în consideraţie reacţiile de dehidroclorurare a diclorpropanolilor la epiclorhidrină şi hidroliza epiclorhidrinei la glicidol. În condiţiile unei instalaţii industriale, sinteza are loc în soluţie apoasă cu un exces molar de $Ca(OH)_2$. Fracţia molară a diclorpropanolului este mai mică de 0,004. În ceea ce priveşte echilibrul dintre componente, au fost luate în consideraţie numai componentele care intră în reacţie: diclorpropanolii, epiclorhidrina, glicidolul, apa, hidroxidul de calciu şi clorura de calciu. Celelalte componente, ca de exemplu clorura de alil şi triclorpropanul, şi influenţa lor asupra stării de echilibru pot fi neglijate. Acestea se formează în cantităţi mici şi nu au importanţă pentru proces. Datorită reacţiei de dehidroclorurare şi a evacuării produsului la presiune joasă (0,03—0,1 MPa), faza de vapori se consideră ideală şi se acceptă fugacitatea cu valoarea 1. Diclorproanolul şi epiclorhidrina formează cu apa un amestec eterozeotrop, astfel că faza lichidă nu poate fi considerată ideală. Fracţiile de componente volatile din faza de vapori (diclorpropanol, epiclorhidrină şi apă) se exprimă prin următoarea ecuaţie, în funcţie de cantitatea acestora din fază lichidă: $Y_i = K_i \cdot x_i$. Glicidolul, ca substanţă nevolatilă, rămîne în fază lichidă. Excesul de apă neutilizează practic efectul contrar al diclorpropanolului. Sistemul format din două componente este compus dintr-o soluţie apoasă de sare şi o componentă organică. Coeficienţii de activitate ai diclorpropanolilor şi ai epiclorhidrinei, în apă, se calculează cu ecuaţia van Laar. Prezenţa sărurilor în soluţia apoasă de compuşi organici influenţează puternic coeficienţii de activitate ai acestora.
Pentru ecuaţiile de bilanţ ale componentelor din reacţie şi pentru ecuaţia bilanţului de căldură a fluxurilor de materii prime, se folosesc următoarele simplificări: reactorul racordat anterior este (pentru model) un cazan cu amestecător cu amestecare ideală; curenţii de substanţă sînt, înainte şi după reacţie, echimolari; influenţa căldurii de reacţie asupra temperaturii de la baza coloanei este neglijabilă; cantităţile de lichid pe toate talerele coloanei sînt egale şi deci există acelaş timp de retenţie a fazei lichide pe toate talerele; valorile medii ale căldurii de evaporare şi ale capacităţilor specifice de căldură pentru fiecare componentă sînt constante atît la capul cît şi la baza coloanei; elementele de reacţie sînt: diclorpropanolii şi epiclorhidrina. A treia componentă, care se formează ca produs secundar din reacţia precedentă, este glicidolul, iar ca lichid inert se utilizează apă. Parametrii din ecuaţiile bilanţurilor de materiale şi ai bilanţului de căldură, sînt valabili pentru talerele teoretice şi nu pentru cele practice. Datorită randamentului total al coloanei, de aproximativ 0,7, numărul de talere se micşorează de la 9 practic, la 6 teoretic, şi, analog, de la 19, la 16. Ecuaţiile de model pentru bilanţurile de materiale pentru componentele din reacţie se rezolvă prin metode iterative ţinînd seama de ecuaţiile care descriu echilibrele de fază la fel şi bilanţurilor de căldură pentru curenţii de alimentare şi evacuare pentru fiecare taler din coloană. Scopul optimizării sistemelor de reactoare a fost mărirea randamentului de epiclorhidrină, concomitent cu reducerea conţinutului de compuşi organici din reziduul de distilare, care iese din proces ca apă reziduală. Randamentul se caracterizează prin raportul dintre cantitatea de epiclorhidrină conţinută în faza organică şi cantitatea de diclorpropanol din materia primă. Sistemele de reactoare iniţiale, compuse dintr-o coloană cu 9 talere şi o coloană la care s-a racordat anterior un reactor, au fost îmbunătăţite prin modificarea parametrilor de funcţionare. Pe baza rezultatelor obţinute, s-a elaborat un sistem nou — coloana cu 19 talere. Parametrii de funcţionare s-au modificat prin rezolvarea ecuaţiilor de model şi, anume, s-au modificat valorile presiunii în capul coloanei, gradul de vaporizare, temperatura şi timpul de retenţie al reactanţilor în reactorul anterior. În ecuaţiile de model, s-au menţinut constante, fluxul (10771kMol/h) şi compoziţia fluxului de alimentare (fracţia molară de diclorpropanol: 0,00317), timpul de retenţie în reactorul anterior (10 şi 20 min), temperatura din reactorul anterior (50°C şi 40°C), timpul de reacţie la talere (30 s) şi temperatura fluxului de alimentare (40°C).
Deci, optimizarea sistemului de reactor pentru sinteza epiclorhidrinei din diclorpropanol, prin utilizarea modelului matematic, a permis mărirea randamentului de epiclorhidrină la 92,5%. În practică, aceasta înseamnă că volumul epiclorhidrinei evacuate în produsul distilat s-a mărit cu aproximativ 10%, fluxul de reactanţi fiind acelaşi.

Chemische Technik, 41, nr. 2, 1989, p. 73.
L.P.

•cooperare-dezvoltare

Instalația de producere a acidului sulfuric de la Kristansand, Norvegia, cu o capacitate de 240 t/zi, a intrat în funcțiune. Ea se bazează pe SO_2 de la topitoriile de nichel și cupru și utilizează procedeul cu dublu contact al societății Monsanto.

Sulphur, nr. 200, ian.-febr. 1989, p. 13.

L.B.

Societatea General Fertilizers Co. ca construi în Siria două noi complexe de fabricare a îngrășămintelor. Unul va fi situat în apropiere de Palmyra și va cuprinde o instalație pentru spălarea și înnobilarea fosfatului, cu o capacitate de 3 mil. t/an, o instalație pentru fabricarea acidului sulfuric, cu o capacitate de 1 mil. t/an, o instalație pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 330 000 t/an, o instalație pentru fabricarea superfosfatului triplu, cu o capacitate de 500 000 t/an, și o instalație pentru producerea fosfatului dicalcic, cu o capacitate de 20 000 t/an. Al doilea complex va fi situat în regiunea de sud-est și va produce 1 000 t/zi amoniac și 1 500 t/zi uree, utilizînd ca materie primă gazul natural.

Sulphur, nr. 200, ian-febr. 1989, p. 13.

L.B.

La Rafinăria Trecate, în apropiere de Milano, va intra în funcțiune anul acesta o nouă instalație pentru recuperarea sulfului, după procedeul Claus. Noua instalație va costa aproximativ 4 mil. dolari, va avea două trepte catalitice, cu o capacitate de conversie de 0,5% și o capacitate de producție de 50 t/zi sulf.

Sulphur, nr. 200, ian.-febr. 1989, p. 12.

L.B.

În R. P. Chineză, se va extinde instalația de producere a amoniacului de la Dalian de la 139 000 la 246 000 t/an N și se va reduce, de asemenea, consumul de energie. Amoniacul produs se va utiliza la fabricarea azotatului de amoniu, precum și la producerea azotatului de sodiu și a clorurii de amoniu.

Nitrogen, nr. 176, noiemb.-dec. 1988, p. 8.

L.B.

Societatea Queensland Fertilizer Pty Ltd. va construi la Wallumbilla, Australia, o nouă instalație de producere a ureei granulate cu o capacitate de 46 000 t/an. Va fi prima instalație de acest fel în Australia și va costa aproximativ 60 mil. dolari australieni.

Nitrogen, nr. 176, noiemb.-dec. 1988, p. 8.

L.B.

În India, societatea Deepak Fertilizers and Petrochemical Corp. a mărit capacitatea instalației de producere a amoniacului, de la Tolaja, de la 74 000 la 89 000 t/an N, și va construi o nouă instalație de producere a amoniacului, cu o capacitate de 244 000 t/an N, două instalații de fabricare a acidului azotic, cu o capacitate combinată de 233 000 t/an, o instalație pentru producerea îngrășămintelor compuse NP, cu o capacitate de 230 000 t/an, și o instalație pentru producerea azotatului de amoniu, cu o capacitate de 12 000 t/an N. De asemenea, se va construi o instalație pentru obținerea metanolului.

Nitrogen, nr. 176, noiemb.-dec. 1988, p. 9.

L.B.

Societatea Cominco Fertilizers a prevăzut un plan pentru a moderniza instalația de producere a amoniacului de la Borger, Texas cu o capacitate de 298 000 t/an N. Planul de modernizare include reconstrucția secției de reformare și o serie de îmbunătățiri privind consumul de energie și protecția mediului ambiant. Se va utiliza tehnologia Ammonia Casole.

Nitrogen, nr. 176, noiemb.-dec. 1988, p. 9.

L.B.

Societatea Chisso va construi la Aichi o nouă instalație pentru producerea unui nou tip de fibră: fibrele ES. Sînt fibre cu două componente PE/PP legate între ele prin termoreticulare și care se utilizează în special pentru produse sanitare. Instalația va produce 5000 t/an.

Informations Chimie, nr. 294, mai 1988, p. 138.

L.B.

În Spania, societatea BASF va investi, în următorii 4 ani, 8 mld. pesetas pentru a mări capacitatea complexului de la Tarragone și va lărgi gama de produse. La Tarragone, în prezent există o instalație de 35 000 t/an polistiren, una de 28 000 t/an polipropilenă, una de 15 000 t/an anhidridă ftalică, una de 3 200 t/an poliamide și instalații de producere a plastifianților și a rășinilor ABS.

Informations Chimie nr. 296, iun.-iul. 1988, p. 88

L.B.

Societatea Ethyl Corp. a anunțat construcția și extinderea mai multor instalații la uzina sa de produse cu brom de la Magnolia Arkansas. Acest proiect prezintă o investiție de 100 mil. dolari și încorporează dublarea capacității de fabricare a tetrabrombisfenolului A (un întîrzietor de flacără utilizat în rășinile epoxidice pentru industria electronică) și a bromurii de metil (fumigen). De asemenea, se va construi o nouă instalație pentru fabricarea hexabromciclododecanului (întîrzietor de flacără).

Informations Chimie, nr. 295, iun. 1988, p. 62.

L.B.

Instalația de producere a acrilonitrilului de la Texas City, cu o capacitate de 200 000 t/an, a societății Sterling Chemicals își va mări capacitatea la 320 000 t/an, în acest an. Noul reactor care va intra în funcțiune va utiliza procedeul BP/Sohio.

Informations Chimie nr. 296, iun.-iul. 1988. p. 89.

L.B.

Societatea Rhône Poulenc va dubla capacitatea instalației sale de producere a bisfenolului A de la Bresil. Capacitatea actuală este de 30 000 t/an și produsul este destinat, în special, fabricării rășinii de policarbonat și rășinilor epoxidice utilizate la vopsele și adezivi. Creșterea capacității va permite societății să facă față cererii crescute pe piața braziliană și să exporte.

Informations Chimie nr. 296, iun.-iul. 1988, p. 84.

L.B.

Societatea Magnesium Company of Canada va construi la Calgary, Canada, o nouă instalație pentru fabricarea magneziului.

Această instalație se va baza pe un nou procedeu pus la punct de laboratoarele MPLC și societatea Davy din Marea Britanie, care are un consum mai mic de energie și utilizează ca materie primă magnezita. Va costa 100 mil. dolari canadieni și va intra în producție în anul 1990.

Informations Chimie, nr. 296, iun-iul. 1988, p. 85.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

II. Bioinformatică

Existența bioinformației ridică problema, foarte serioasă, a legăturilor dintre tipurile de bioinformație și structurile materiale ale biosistemelor implicate în transmisia bioinformației. Structurarea elementelor materiale răspunzătoare de circulația bioinformației se desfășoară, și ea, după o anumită linie informațională, astfel încît, între informație și purtătorii ei materiali în sistemele vii (proteine, ADN, ARN etc.) apar determinări reciproce foarte accentuate. În aceste condițiuni este dificil să se precizeze (dacă ar avea sens în mod absolut) cine pe cine determină: informația, structura materială a biosistemului sau structura materială a biosistemului, informația. Această manevră cognitivă pune în evidență, însă, un fapt foarte important, și anume că este vorba de un echilibru dinamic a cărui studiere în timp este foarte importantă pentru înțelegerea fenomenului genezei și evoluției bioinformației. În momentul de față pare că nu mai este posibil să se vorbească despre evoluția sistemelor vii fără să se vorbească de structura lor informațională ca principal element al acestui proces. Așa cum în mod material evoluția unui biosistem se poate aprecia prin complexitatea lui structurală, într-un mod mai puțin material (dar nu și mai puțin materialist) evoluția unui sistem poate fi apreciată prin elementele (structurile) sale informaționale (materializate sau nu în sisteme fizice palpabile).

Complexitatea informațională a biosistemelor este criteriul cel mai caracteristic al evoluției lor. Din acest punct de vedere se poate vorbi despre un potențial informațional al biosistemelor, materializat în planul posibilităților de acțiune a unei energii informaționale. Chiar dacă o definire mai precisă a acestor noțiuni este pentru moment dificilă (din considerente generale de informatică; însăși informatica este în curs de cristalizare), ele pot fi sesizate și există anumiți indici globali prin care aceste elemente pot fi apreciate în primă aproximație, cel puțin ca sens de variație. Potențialului informațional îi este caracteristică o foarte pronunțată funcțiune cognitivă care se manifestă practic la toate nivelurile de organizare a biosistemului. În acest sens, este ilustrativă situația raportului viață-oxigen. Trecerea la oxibioză a reprezentat un mare salt metabolic pentru sistemele vii, dar un asemenea salt a însemnat, totodată, și realizarea unor structuri corespunzătoare. Acest fapt, așa cum se întîmplă întotdeauna în cazul biosistemelor, se înscrie într-un proces evolutiv. Urmărirea lui aduce unele precizări în sensul existenței unui anumit potențial informațional. Pentru a fixa oxigenul și a-l elibera, apoi, la momentul potrivit au fost realizați diferiți transportori de oxigen. Aceștia sînt în general molecule cu structură proteică și această structură este, la rîndul ei, destul de complicată. Dincolo de această complexitate structurală a părții lor proteice (care nu este înțeleasă întotdeauna în raport cu funcțiunea fiziologică), acești transportori au și structuri neproteice (sau prostetice) la nivelul cărora se realizează procesul fixării reversibile a oxigenului. Din punctul de vedere al mecanismelor generale, este de mult observat faptul că partea neproteică are o eficiență și o specificitate de legare a oxigenului mult inferioară (uneori cu unul sau două ordine de mărime) compusului întreg. În aceste condiții rămîne ca obligatorie condiția de amplificator și selector de sensibilitate pentru partea proteică. Altfel spus, partea proteică interpretează reactivitatea chimică a părții neproteice în sensul că separă proprietatea interesantă (pentru biosistem) de celelalte proprietăți chimice ale părții neproteice (în cazul de față, fixarea reversibilă a oxigenului) realizînd, în același timp, și o amplificare foarte mare a ei. Partea proteică este, deci, un puternic amplificator selectiv al unei proprietăți chimice a unui compus, la care această proprietate există împreună cu multe altele. Evident, partea proteică are capacitatea de a recunoaște proprietatea utilă și, ceva mai mult, poate să o și amplifice. Aceasta revine la a recunoaște părții proteice o funcțiune cognitivă certă căci ea, nu numai că recunoaște, capacitatea chimică a unei molecule de a fixa oxigenul, dar o și interpretează în sensul exploatării sale la randamentul maxim. În aceste circumstanțe, urmărirea evoluției moleculelor fixatoare de oxigen conduce la unele observații interesante. La început, cînd structura biosistemelor era rudimentară, dizolvarea oxigenului în lichidele constituente și ambiante ale biosistemului era singura posibilitate de contact biosistem—oxigen. Ulterior, pe măsură ce rolul oxigenului pentru biosistem creștea, apărea și necesitatea sintezei compușilor specializați în translocarea oxigenului (dar, de fapt, totodată și concentrarea sa în biosistem). Printre compușii mai cunoscuți se numără doi compuși proteici, hemocianinele și hemoglobinele. Primele, hemocianinele, sînt molecule proteice care conțin, ca parte prostatică (neproteică), ioni de cupru I și II. Reglarea raportului reciproc al concentrației celor două tipuri de ioni de cupru este, în același timp, și reglarea fixării și eliberării oxigenului (cu urmări vizibile macroscopic asupra volumului agregatelor proteice—molecula se dilată și se contractă în ritmul absorbție—desorbție). În cazul hemoglobinelor, cationul implicat (căci și aici tot un cation este folosit) nu mai constitue el singur partea neproteică (dar nici nu mai este prezent în cantitate așa mare cum era cuprul în hemocianine). Este vorba de fier, care este însoțit de o structură macrociclică de tip aromatic în care se realizează o stare specifică de chelatizare (structura porfirinică a hemului). În privința acestei structuri, este interesant de remarcat faptul că, la nivelul său, există două proprietăți chimice foarte importante, ambele exploatate în biosisteme. Structurile de tip porfirinic pot, în funcție de substituenți, grad de aromatizare, și mai ales substituție, să manifeste, în principal, sau proprietăți de fixare a oxigenului (ca în pigmenții hemici), sau proprietăți de absorbție și transmisie a luminii (ca în clorofile). Manifestarea uneia din cele două tipuri de reactivitate constituie o alegere din partea biosistemului, care, în acest fel, va interpreta structura porfirinică, practic exclusiv în sensul intereselor sale (ca oxigenant sau ca receptor și absorbant de radiații). Dar, o asemenea interpretare, dacă ar fi practicată de noi ar fi calificată ca o consecință a existenței unor cunoștințe de chimie și ca o ilustrare a existenței unor informații a căror aplicare o dovedim prin respectiva practică. Renunțînd, pentru moment, la precizarea raportului conștient—inconștient pe care-l implică o comparație între acțiunile noastre și cele ale unui biosistem oarecare, trebuie recunoscut caracterul obiectiv al existenței

unei cantități de informație, asupra proprietăților chimice ale sistemelor porfirinice, pe care biosistemele, în cazul de față, le folosesc (și nu se pot folosi informații care nu sînt deținute în mod efectiv).

Față de aceste competențe informaționale ale sistemelor vii, ar părea deosebit de dificilă înțelegerea existenței hemocianinelor, fixatori de oxigen inferiori celor hemici. În plus, hemocianinele prezintă o proprietate care dovedește imperfecțiunea lor ca fixatori de oxigen și, totodată, imperfecta folosire a cunoștințelor asupra acestei proprietăți (de a fixa oxigenul), pe care o manifestă respectivele biosisteme: existența unei apreciabile activități secundare superoxidismutazice; cu alte cuvinte, biosistemul nu este capabil să elimine o reacție secundară, realizînd un compus a cărui specificitate este destul de imperfectă. Din punct de vedere informațional, biosistemul se dovedește incapabil de a stăpîni fenomenul. Prin urmare, se poate spune că, la acest nivel, potențialul informațional redus al biosistemului este cel care conduce la realizarea fixatorului imperfect de oxigen care este hemocianina. Un potențial informațional redus limitează capacitatea sistemului de a controla un fixator de oxigen mai complex cum ar fi cel porfirinic (în care cunoștințele de stare aromatică și de influență a substituției, precum și cele de rol al cationului central reprezintă un volum de informație net superior informației referitoare la starea de complexare a cuprului I și II în proteine). Această concluzie se impune, cu atît mai mult, cu cît structurile porfirinice, în sine, cel puțin în momentul separării primelor structuri ale biosistemelor din elemente înanimate, nu au reprezentat o problemă (chiar ca sinteză). Și astăzi continuă să sosească din spațiul cosmic meteoriți care aduc cu ei structuri porfirinice formate în condiții evident abiotice. Existente încă de la începuturile apariției vieții pe pămînt, porfirinele ar fi putut fi folosite la realizarea unor fixatori superiori de oxigen. Totuși, acest lucru nu s-a întîmplat decît atunci cînd sistemele vii au fost capabile să înțeleagă (și numai așa să poată stăpîni) structura porfirinică. Numai peste un anumit grad de evoluție, biosistemele au avut un potențial informațional suficient pentru a folosi în condiții de securitate deplină structura porfirinică.

Chiar și azi, porfirinele fotosintetizante mai suportă (accidental) urmările proprietăților oxigenante ale propriei structuri, după cum porfirinele fixatoare de oxigen mai sînt uneori în situația de a conduce la accidente în care apare absorbția luminii (porfiriile). Structura porfirinică accesibilă prin sinteză abiotică, deci exogenă, deși prezenta avantajele cunoscute, a fost refuzată de biosisteme care, dacă nu au putut să o sintetizeze, nici nu au folosit-o atunci cînd au găsit-o gata sintetizată. Biosistemul a integrat-o în structura sa numai în momentul în care a fost capabil să dovedească prin sinteză cunoașterea structurii compusului, tot așa cum, atunci cînd atribuim unui compus o structură, o socotim confirmată doar în momentul cînd o sintetizăm. Urmărirea sintezei structurii porfirinice a hemului este foarte interesantă, deoarece etapele ei dovedesc o sinteză precis orientată, care ține seama de considerente de simetrie și reactivitate obligatorii apariției anumitor proprietăți. Această sinteză biogenă are tot timpul aspectul unui proces controlat și nici măcar o clipă nu pare să aibă ceva comun cu formarea din CH_4, NH_3, CO_2, HCN etc. (așa cum stau lucrurile în condiții a- și prebiotice), deși uneori (chiar destul de des) rezultatul este același. Acest control este expresia materializării neabătute a unei concepții structurale precise. Capacitatea de a sintetiza un anumit compus face posibilă utilizarea sa, mai departe, în alte scopuri, deoarece, o asemenea utilizare presupune cu necesitate folosirea aceleiași reactivități chimice prin a cărei urmărire s-a făcut sinteza (căci numai căutînd acea reactivitate chimică a compusului care va fi apoi manevrată, este posibilă realizarea prin sinteză a compusului). În fine, potențialul informațional al biosistemului, ca rezultat al evoluției, are ca obiect nu numai realizarea sistemului porfirinic. Actul de cunoaștere al biosistemului este multilateral și exploatează toate aspectele structurale ale compusului. Tipul de simetrie și substituenții ciclului porfirinic fac obiectul unor căutări evolutive certe. Există și o evoluție a înțelegerii rolului cationului central al structurii porfirinice. „Hemoglobina" verde a sîngelui viermelui marin *Spirografis* conține la centru, în poziția fierului hermic, cationul vanadiu. Această „hemoglobină" (numele ei este clorocruorină) constituie o încercare pe calea găsirii celui mai bun cation central. Din fericire, ea se mai găsește și azi în practica respiratorie a unui organism, astfel încît beneficiem în înțelegerea evoluției pigmenților respiratori de o adevărată „fosilă biochimică". Dar ar fi insuficient să rămînem numai la vanadiu. Există în biosisteme hemoglobine și un alt cameleon chimic (acest termen este aplicat uneori vanadiului pentru multitudinea de compuși coloranți pe care îi formează), și anume manganul (și această situație se întîmplă chiar la om în hemoglobina foetală). Faptul că este vorba de o hemoglobină foetală constituie o dovadă indiscutabilă că este vorba de o chestiune de evoluție (legea biogenetică fundamentată își găsește, în cazul de față, o fericită aplicație într-o problemă de paleobiochimie). Trebuie reținut faptul că există chiar și hemoglobine care conțin cupru. Există, prin urmare, un proces evolutiv a cărui consecință este realizarea, la biosisteme, a unui potențial informațional (cu alte cuvinte, realizarea unui volum de cunoștințe) care permite formarea unor structuri și exploatarea dirijată a reactivității lor chimice într-un anumit scop. Sînt cazuri în care este foarte insistentă folosirea unei anumite structuri. În situația hemoglobinei ar mai fi de reținut faptul că ele reprezintă doar un caz de feroproteine. Tot feroproteine sînt și feredoxinele, dar, în cazul lor, fierul este exploatat pentru alte proprietăți ale complecșilor săi (iar structura proteică este mult mai redusă). De asemenea, feroproteină este și sideroferina, substanță care menține rezervele de fier ale unor organisme (printre care și cel uman). Din punctul de vedere al raportului Fe/proteină, siderofilina este destul de apropiată de hemocianină (raport Cu/proteină de același ordin de mărime). Cu toate acestea, deși este posibilă realizarea unei structuri rudimentare de tipul hemocianinei și la fier, acesta nu a fost nici un moment un candidat serios la poziția de transportor de oxigen (chimia minerală cunoaște fixatori de oxigen cu fier, de acest tip). Factorul informațional reprezintă adevăratul răspunzător pentru marele randament de transport la care ajunge hemoglobina în cazul O_2 (și nu numai al lui, ci și al CO_2, de exemplu).

Bibliografie

SASSON, A., „Biotehnologie", Ed. Tehnică, București, 1988.
LEHNINGER, A., „Biochimie", I, Ed. Tehnică, București, 1987.
GHEORGHIU, TR., GROSSU, T. și SĂHLEANU, V., „Introducere în biofizică", Ed. Științifică, București, 1967.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studiul proprietăţilor termodinamice ale amestecurilor binare de furfurol cu unii alcooli alifatici. Proprietăţile termodinamice ale amestecurilor binare care conţin un component autoasociat se abat semnificativ de la idealitate din cauza diferenţelor de dimensiune moleculară şi, de asemenea, datorită legăturilor de hidrogen dintre moleculele apropiate şi depărtate. Lucrarea furnizează informaţii asupra amestecurilor binare în scopul înţelegerii naturii interacţiunilor prezente în aceste amestecuri. S-au calculat volumele molare în exces şi compresibilităţile isentropice pentru amestecuri binare de furfurol cu metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol şi 2-butanol, pe baza densităţilor şi vitezelor sunetului, măsurate experimental la 308,15 K. În toate sistemele studiate, amestecurile provoacă o contracţie. Se discută rezultatele în funcţie de interacţiunile specifice între moleculele care compun amestecurile binare.

NAOREM, H., KISHORE, N. şi SURI, S. K., Can. J. Chem., **67**, nr. 3, mart. 1989, p. 648–650.

T.S

Polarizarea dielectrică şi interacţiunea moleculară. Sisteme acetilacetonă, benzoilacetonă şi dibenzoilmetan – trietilamină – ciclohexan. S-a confirmat utilitatea unei forme modificate a ecuaţiei Few şi Smith pentru a studia soluţiile diluate de acetilacetonă benzoilacetonă şi dibenzoilmetan într-un amestec în raport constant de trietilamină şi ciclohexan. S-a utilizat variaţia polarizării dielectrice a dicetonelor în funcţie de concentraţia de amină din amestecurile de solvenţi pentru a deduce constantele de echilibru ale procesului de asociere şi momentele de dipol ale complecşilor formaţi. În plus, s-au putut calcula polarităţile relative ale tautomerilor cetonici sau enolici ale acestor dicetone şi, de asemenea, ale cetoanilidelor studiate anterior.

SAAD, G. R., NAOUM, M. M. şi RIZK, H. A., Can. J. Chem., **67**, nr. 2, febr. 1989, p. 284–296.

T.S.

Viscozităţile amestecurilor de cloroform şi trietilamină. Operînd la 25°C, s-au măsurat viscozităţile şi densităţile amestecurilor de cloroform (A) şi trietilamină (B) care prezintă multe neidealităţi. S-a arătat că ecuaţia Grunberg (cu un singur parametru) poate explica viscozităţile pe întreg domeniul de compoziţii. S-a demonstrat că o nouă combinaţie a modelului de soluţie ideal asociată, bazată pe considerarea unui echilibru de tip $A + B = AB$, cu o ecuaţie de viscozitate ideală, permite explicarea tuturor viscozităţilor. Acest tratament oferă de asemenea avantajul de a prezenta un model vizual clar al amestecurilor.

SCHUTTE, R. P., LIU, T. C. şi HEPLER, L. H., Can. J. Chem., **67**, nr. 3, mart. 1989, p. 446–453.

T.S.

Osmoza inversă cu membrane din polimeri – mecanismul de transport şi eficienţa la separare. Osmoza inversă este un proces de membrană aplicat pentru separarea unor substanţe anorganice din soluţii apoase. Pentru osmoza inversă se folosesc membrane integral-asimetrice formate dintr-un strat subţire, activ la separare, şi un strat-suport, macroporos, care foloseşte pentru stabilizarea mecanică a stratului activ la separare şi care nu are influenţă asupra proprietăţilor de separare ale membranei. Autorii au urmărit aprofundarea cunoştinţelor cu privire la structura membranelor, folosind drept bază de studiu membrane integral-asimetrice din acetat de celuloză cu grad de substituţie 2,5. Înţelegerea corelaţiei între structură şi mecanism este o premisă necesară pentru tendinţa de a îmbunătăţi eficienţa unor membrane şi pentru optimizarea aplicării acestora. S-a constatat că aşa-numitul mecanism soluţie-difuziune şi conceptul razei critice a porilor nu sînt modele concurente pentru procesul de membrană a osmozei inverse; ele sînt valabile pentru acele membrane care se deosebesc în ceea ce priveşte raportul între raza medie şi rază critică a porilor. Pe baza conceptului razei critice a porilor se propune o interpretare calitativă, unitară, a mecanismului de transport în membrane, independent de înălţimea reţinerii sărurilor. Pornind de la rezultatele obţinute se poate stabili existenţa unei limite superioare de eficienţă pentru membranele din acetat de celuloză folosite la osmoza inversă, dacă sînt respectate condiţiile optime de preparare a membranelor. Drept criteriu pentru compararea eficienţei membranelor pentru osmoza inversă se propune folosirea unui indice de eficienţă. Acesta indică în ce măsură membrana respectivă atinge limita superioară de eficienţă, caracterizează în acest sens proprietăţile membranei cu ajutorul unui singur număr şi permite, deci, o obiectivare a comparaţiei între diferite membrane din acetat de celuloză, prin faptul că se evită o comparaţie, nu totdeauna concludentă, pe baza parametrilor uzuali: densitatea fluxului de filtrat şi reţinerea sărurilor.

RICHAU, K., SCHWARZ, H.-H. şi PAUL, D., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 4, apr. 1989, p. 147–153.

E.B.

Adsorbţia la suprafaţă şi formarea de micele în cazul unui amestec de clorură de dodeciltrimetilamoniu şi clorură de decilamoniu. Într-o lucrare anterioară cu privire la adsorbţia unui amestec format din clorură de dodecilamoniu şi decilamoniu (CDA–CDeA) din soluţia lui micelară, autorii au evaluat termodinamic compoziţia agenţilor tensioactivi în pelicula mixtă adsorbită şi în micele, arătînd că există o remarcabilă diferenţă de comportare în soluţie şi comportare sub formă de peliculă sau micelă. Prezentul studiu a fost efectuat pe un amestec de clorură de dodeciltrimetilamoniu şi clorură de decilamoniu (CDTA–CDeA). Tensiunea superficială a soluţiei celor doi agenţi tensioactivi în amestec a fost studiată în funcţie de molalitatea şi compoziţie, la temperatura de 298,15 K, sub presiune atmosferică. Compoziţiile peliculei mixte adsorbite şi micelelor au fost calculate cu ajutorul ecuaţiilor stabilite de autori în lucrarea anterioară. Din cercetările efectuate a rezultat că moleculele de DTAC şi DeAc sînt perfect miscibile în pelicula adsorbită. Atît pelicula adsorbită cît şi micelele sînt mai bogate în molecule de DTAC decît soluţia. Din compararea compoziţiei peliculei adsorbite la concentraţia micelară critică (cmc) cu cea din micelă s-a constatat că compoziţia de DeAC în micele este mai mică decît cea în pelicula adsorbită, ceea ce este în contrast cu observaţia facută anterior în cazul sistemului DAC-DeAC. Diferenţa de compoziţie între pelicula adsorbită şi micele este cauzată de forma geometrică a grupelor polare, atunci cînd grupele polare ale agenţilor tensioactivi diferă ca formă şi mărime. Miscibilitatea în pelicula adsorbită este influenţată mai semnificativ de structura grupelor polare decît în cazul micelelor. O concluzie similară a derivat din influenţa N-metilării clorurii de dodecilamoniu asupra entropiilor la interfaţă şi a formării micelelor. Diagrama variaţiei tensiunii superficiale, la cmc, în funcţie de compoziţie permite şi înţelegerea variaţiei tensiunii superficiale a amestecului de agenţi tensioactivi în domeniul concentraţiilor mai mari de cmc.

IKEDA, N., SHIOTA, E., AKATONO, M. şi MOTOMURA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 2, febr. 1989, p. 410–414.

E.B.

Sensori ion-selectivi bazaţi pe polimeri conductori. În timpul ultimilor ani au fost dezvoltate multe cercetări cu privire la prepararea unor tranzistoare chimice cu efect de cîmp (CHEMFET = Chemical Field Effect Transistor) conţinînd membrane polimerice depozitate pe circuit-poartă, datorită aplicaţiilor lor analitice interesante în locul sensorilor chimici tradiţionali. Folosirea lor a fost, însă, limitată din cauza unor probleme numeroase. Pentru a contribui la soluţionarea unora din asemenea probleme, autorii au început cercetările lor prin înlocuirea polimerului de bază (PVC) cu un copolimer PVC–PVA–PVAc (clorură-, alcool- şi acetat de polivinil), în care au adăugat un polimer conductor. Prezenţa unui asemenea polimer conductor permite micşorarea limitei minime de detectare a sensorilor şi a rezistenţei membranei atunci cînd se foloseşte un tranzistor ion-selectiv cu efect de cîmp (ISFET = Ion-Selectiv Field

Effect Transistor) cuplat cu o membrană enzimatică. Folosirea unui suport specific în membrană permite o specificitate în cazul K+, NH_4^+ şi *p*H, şi anume: valinimicina pentru K+, nonactina pentru NH_4^+ şi tridocilamina pentru *p*H. Membranele ion-selective cu care s-a lucrat au avut compoziţia: 5–10% ionofor, 30% polimer de bază şi 60% plastifiant, anume sebacat de bis(2-etilhexil). Se prezintă răspunsurile electrozilor ion-selectivi (ISE – Ion-Selective Electrodes) şi ISFET pentru diferiţi ioni folosind membrane polimerice cu sau fără conţinut de polimer conductor, precum şi caracteristicile sensorilor pentru ISE şi ISFET.

CAMPANELLA, L., MAZZEI, F., BATTILOTTI, M., COLAPICCHIONI C. şi PORCELLI, M., Chim. Ind. (Milano), 71, nr. 4, apr. 1989, p. 58–60.

E.B.

Efectul temperaturii asupra voltamogramelor ciclice în timpul electrodepunerii plumbului. Făcînd apel la perturbaţiile lineare şi ciclice şi operînd la temperaturi între 25 şi 75°C, în mediu de clorură de plumb şi acetat de amoniu, s-a studiat comportamentul electrochimic al procesului de depunere a plumbului. S-au întreprins studii pe patru substraturi: Pb, Cu, Ag şi C. Creşterea temperaturii provoacă accelerarea procesului de depunere şi favorizează formarea dendritelor. În plus, creşterea temperaturii afectează parametrii cinetici ca izotermele de absorbţie, pantele Tafel şi, de asemenea, coeficientul de difuziune. Studiul analitic al suprafeţei, realizat cu ajutorul spectroscopiei de electroni Auger, a permis punerea în evidenţă a unei creşteri a intensităţii picurilor clorului şi plumbului la creşterea temperaturii.

GIRGIS, M. şi GHALI, E., Can. J. Chem., 67, nr. 1, ian. 1989, p. 130–136.

T.S.

Procedee de aproximare pentru determinarea constantelor de viteză parţiale ale unui model de reacţie complex, cu dependenţă lineară. Se discută un sistem de reacţii secundare competitive, linear dependente, în vederea studiului cinetic al sintezei dimetoatului. O soluţie analitică a acestui sistem de ecuaţii diferenţiale simultane nu este posibilă. Se propun diferite metode de aproximare în cea mai mare parte integrale pentru soluţionarea acestei probleme şi se testează utilitatea lor pe baza datelor experimentale. O soluţie completă a ecuaţiilor diferenţiale, care este indicată pentru testarea calităţii metodelor de aproximare aplicate, se obţine prin transformarea French. Se găseşte o corespondenţă bună între datele experimentale şi cele calculate, prin utilizarea unui procedeu numeric al lui Runge-Kutta.

FÜLLBIER, B. şi HABERLAND, D., Z. Chem., 29, nr. 2, febr. 1989, p. 52–56.

A.W.

Mecanisme de reacţie ale acidului azotic cu acid oxalic în prezenţă de acid formic. Reducerea concentraţiei de acid azotic în soluţii reziduale nucleare poate fi efectuată în mod eficient folosind acid formic drept agent de descompunere. Operaţia poate fi modificată prin includerea de acid oxalic care permite o repartiţie substanţială a actinidelor şi pămînturilor rare provenite de la produsele de fisiune şi conţinute în deşeuri avînd o mare activitate (HAW = high activity wastes), rezultate din combustibilul nuclear uzat. Pentru realizarea unor condiţii optime de lucru este necesară cunoaşterea diferitelor etape ale reacţiei. În acest scop a fost construită o instalaţie-pilot care a fost testată cu HAW simulate. Se prezintă o reprezentare schematică a instalaţiei şi se descrie modul ei de funcţionare la denitrarea acidului azotic cu acid formic, în prezenţa de acid oxalic. Pe baza rezultatelor obţinute la testările experimentale sînt analizate mecanismele de reacţie probabile şi rolul unor produse de degradare intermediare. Se discută, de asemenea, rolul avut de cuplurile oxido-reducătoare $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ şi $Cu^{2+}-Cu^{+}$ la protecţia parţială a acidului oxalic la degradarea în timpul denitrării HAW efectuată pe seama acidului formic. Studiul efectuat face parte din programul de cercetări de la Centrul comun de cercetări de la Ispra (Italia) pentru separarea unor actinide de produsele de fisiune conţinute în deşeurile lichide radioactive avînd o activitate ridicată (HAW).

DWORSCHAK, H., FACCHINI, A., VASSALLO, G. şi VIOLA, A., Chim. Ind. (Milano), 71, nr. 4, apr. 1989, p. 61–66.

E.B.

Studii fundamentale de hidrodezazotare a compuşilor policiclici conţinînd N găsiţi în uleiurile grele. 1. 5,6-Benzochinolină. Au fost studiate sistematic reacţiile de hidrodezazotare a 5,6-benzochinolinei (*1*), un compus al uleiurilor grele, funcţie de timpul de reacţie, temperatură, tipul de catalizator sulfurat şi concentraţie de CS_2 (H_2S) în soluţia reactantă. Au fost determinate constantele cinetice şi energiile de activare pentru fiecare treaptă a unei reţele complexe de reacţii, care cuprinde hidrogenarea rapidă a inelului de piridină din (1), k_1, dînd 1, 2, 3, 4-tetrahidro-5,6-benzochinolină (*2*) urmată de două reacţii competitive, adică hidrogenoliză C–N lentă, k_2, faţă de hidrogenare rapidă de inel, k_3, din 2, dînd 1-propilnaftalină (*5*), respectiv 1,2,3,4,6,8,9,10-octahidro-5,6-benzochinolină (*3a*). Compusul intermediar (*3a*) suferă în mod similar hidrogenoliză C–N competitivă, k_5, faţă de altă hidrogenare a inelului, k_6, dînd 1-propil-1,2,3,4-tetrahidronaftalină (*4a*), respectiv perhidro-5,6-benzochinolină (*6*). În condiţiile experimentale (temperatura 79–330°C; presiunea de H_2 2500 psig; CoMo şi NiMo sulfuraţi, drept catalizatori), $k_3 \gg k_2$, în timp ce $k_5 > k_6$, arătînd că hidrogenoliza legăturii C–N (aromatice) este mult mai înceată, în timp ce hidrogenoliza legăturii C–N (alifatice) este mai rapidă, în comparaţie cu hidrogenarea de inel competitivă. Energiile de activare (în kcal/mol) determinate au fost de 12,4 pentru hidrogenarea unui inel piridinic conjugat, 12,7 pentru un inel benzenic conjugat şi 39,4 pentru hidrogenarea unui inel benzenic neconjugat (singur); 24,4 pentru hidrogenoliza legăturii C–N (alifatice) şi 49,4 pentru hidrogenoliza legăturii C–N (aromatice). Consumul ridicat de H_2 în procesul HDN global subliniază necesitatea unor catalizatori sulfuraţi îmbunătăţiţi, posedînd o selectivitate mărită de hidrogenoliză C–N faţă de hidrogenare de inel.

S HABTAI, J., YEH, G. J. C., RUSSELL, CH. şi OBLAD, A. G., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 2, febr. 1989, p. 139–146.

A.W.

Studiul cinetic asupra oxidării şi enolizării ciclohexanonei în prezenţa unor ioni metalici. S-a constatat că oxidarea ciclohexanonei în mediu apos şi la temperaturi şi presiuni ridicate este puternic catalizată de ionii de argint, fier(III) şi cupru, dar nu şi de aluminiu, cobalt şi mangan(II) sau nichel. Reactivităţile catalitice ale ionilor sînt inhibate de produsele acide de oxidare. S-au determinat vitezele iniţiale de reacţie care s-au utilizat pentru a stabili o corelaţie cu datele cinetice. Un studiu cinetic detaliat asupra catalizei prin ioni de cupru a arătat că, în prezenţa acestui ion, reacţia este de ordinul unu faţă de ciclohexanonă, 1/2 faţă de cupru şi zero faţă de oxigen. Viteza de enolizare a ciclohexanonei pare să fie neafectată de prezenţa ionilor de cupru şi puternic catalizată de ionii de deuteriu şi acetat. În plus, la concentraţii ridicate ale ionilor de cupru, viteza de oxidare este mai ridicată decît viteza de enolizare.

THOMAS, J. W. şi TAYLOR, J. E., Can. J. Chem., 67, nr. 1, ian. 1989, p. 165–170.

T.S.

Esterificarea 1,4-diclorbutanului cu formiat de sodiu prin cataliză cu transfer de fază solid–lichid. În scopul de a dezvolta un model pentru reacţii în serie efectuate în condiţii de transfer de fază solid–lichid, s-au determinat datele cinetice relativ la esterificarea 1,4-diclorbutanului cu formiat de sodiu, catalizată cu săruri cuaternare de amoniu. S-a constatat că procesul este o reacţie consecutivă de ordinul unu de tip general $A \rightarrow R \rightarrow S$. Reactivitatea sărurilor cuaternare de amoniu în funcţie de contraioni este $Cl > Br > I > HSO_4^-$. Viteza de reacţie variază linear cu concentraţia de catalizator pînă la 12% mol. Peste această concentraţie, viteza este constantă şi independentă de cantitatea de catalizator. S-a constatat că energia de activare în cele două etape consecutive este comparabilă (21 kcal/mol). S-a sugerat un mecanism numit „strat subţire apos limită" pentru reacţiile de substituţie nucleofilă, în condiţii de transfer de fază solid–lichid.

ZAHALKA, H. A. şi SASSON, Y., Can. J. Chem., 67, nr. 2, febr.1989, p. 245–249.

T.S.

Cinetica hidrogenării benzenului cu catalizatori fier-zeolit. S-a studiat hidrogenarea benzenului pe catalizator fier-zeolit puternic dispersat, pe domeniul de temperaturi 80—160°C, presiunea parțială a hidrogenului 149—805 torr și presiunea parțială a benzenului 45,5 torr, într-un reactor cu strat fix, cu deplasare totală, la o presiune totală peste cea atmosferică. Ca indicator al activității catalitice s-a utilizat cantitatea de ciclohexan format. Ecuația vitezei de reacție propusă pe baza unui mecanism Eley-Rideal este de forma:

$$\text{viteza} = \frac{k' [C_6H_6] [H_2]^3}{(1 + k_B^{0,5} [C_6H_6]^{0,5})^2}$$

Aceasta verifică datele, ceea ce sugerează că o moleculă de benzen adsorbit reacționează cu trei molecule de hidrogen în etapa determinantă de viteză.

RASTOGI, A., J. Indian Chem. Soc., **65**, nr. 12, dec. 1988, p. 838—843.

T.S.

Cinetica de oxidare a propiofenonei cu vanadiu(V) în mediu apos de acid acetic. S-au efectuat investigații cinetice asupra oxidării propiofenonei în mediu apos de acid acetic 60% (v/v). S-a constatat că ordinul de reacție este unu față de concentrația de oxidant, substrat și acid percloric. Studiile pe amestecuri binare de acid acetic și apă de compoziții diferite au indicat faptul că reacția este de tip ion-dipol. Efectul izotopic al solventului relevă că oxidantul atacă mai degrabă forma cetonică decît forma enolică a cetonei. Ca urmare s-a propus un mecanism de reacție care implică radicali liberi prin intermediul formării unui complex intermediar. S-au calculat parametrii termodinamici.

SINGH, V. P. și SAXENA, S. B. J. Indian Chem. Soc., **65**, nr. 12, dec-1988, p. 847—849.

T.S.

Prepararea și caracterizarea catalizatorului de cupru Raney pe suport de placă. S-a elaborat o metodă de preparare a unui catalizator de cupru Raney sub forma unei pelicule depuse pe o placă din oțel inoxidabil. S-a constatat, că este necesar un tratament termic pentru a realiza o legătură corespunzătoare între pelicula de aliaj precursoare și placă. Pelicula de aliaj a constat din granule de Al_2Cu de aproximativ 10—20 μm dispersate pe o peliculă de aliaj de bază. Structura granulelor s-a putut pune în evidență în cuprul Raney după leșiere cu o soluție de NaOH. Aria superficială a peliculei Raney a fost considerabil mai mare decît cea din cazul catalizatorilor de cupru Raney preparați în mod obișnuit. Activitatea peliculei Raney la oxidarea CO a fost de același ordin de mărime ca cea obținută utilizînd drept catalizatori fie cupru Raney dispersat în volum fie cupru pe alumină.

LAINE, J., CEBALLOS, G., SEVERINO, F. și CASTRO, G., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 2, febr. 1989, p. 146—149.

A.W.

Formarea selectivă a etilenei din reacția de hidrogenare a CO pe catalizatori de oxizi micști $In_2O_3—CeO_2$, $—La_2O_3$ și $—Y_2O_3$. A fost studiată reacția de hidrogenare a CO pe catalizatori de oxizi micști ai unor metale din grupele 3A și 4A (Y_2O_3, La_2O_3, CeO_2 și ZrO_2 cu oxizi ai unor metale din grupa 3B (Al_2O_3, Ga_2O_3 și In_2O_3) și rolul pe care îl are In_2O_3. S-a constatat că la hidrogenarea oxidului de carbon, oxizii metalelor din grupele 3A și 4A menționați manifestă o selectivitate relativ ridicată pentru hidrocarburile C_4, C_5 și C_6, care sînt mai ales alchene ramificate, în timp ce Ga_2O_3 conduce numai la CH_4, iar In_2O_3, nu conduce la formarea de hidrocarburi, ci numai de CO_2 și H_2O. Adăugarea de In_2O_3 sau Ga_2O_3 la CeO_2, La_2O_3 și Y_2O_3 cauzează o creștere a selectivității pentru hidrocarburile C_2 și C_3 și o descreștere a selectivității pentru hidrocarburile CH_4, C_4, C_5, și C_6 +. Selectivitățile pentru alchenele C_2 și C_3 cresc de asemenea. În special catalizatorul $In_2O_3—CeO_2$ manifestă cea mai mare selectivitate (43%) pentru hidrocarburile C_2, care sînt formate din 99% etilenă. $In_2O_3—Al_2O_3$ duce la formarea exclusivă de metan. Aceste rezultate indică că In_2O_3 sau Ga_2O_3 combinați cu oxizi ai metalelor din grupa 3A sînt selectivi pentru formarea etilenei, In_2O_3 fiind cel mai eficient. Se consideră că selectivitatea mare pentru formarea de alchene, cauzată de prezența de In_2O_3 în catalizatorii formați din oxizi micști, se datorează suprimării hidrogenării alchenelor, ca reacție secundară la hidrogenerea CO. Se explică aceasta prin faptul că indiul în CeO_2 se găsește dispersat în forme cristaline mici de In_2O_3 sau ca o stare substituțională în soluție, pe cînd indiul în La_2O_3 sau Y_2O_3 există parțial sub formă de compuși de oxizi micști $LaInO_3$ și $YInO_3$, cu menținerea stării de oxidare în condițiile de reacție. Adăugarea de In_2O_3 la CeO_2, în condițiile de reacție, cauzează o reducere a catalizatorului cu formare de In^+ și/sau Ce^{3+}. Centrii activi pentru formarea de hidrocarburi se găsesc pe ionii de ceriu din $In_2O_3—CeO_2$.

ARAI, T., MARUYA, K., DOMEN, K. și ONISHI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 2, febr. 1989, p. 349—353.

E.B.

Efectele vanadiului și zincului, ca promotori, asupra selectivității de olefine a catalizatorilor Fischer-Tropsch. Scopul urmărit în majoritatea studiilor privind sinteza Fischer-Tropsch a fost producerea selectivă a olefinelor, care sînt materiile prime ale industriei petrochimice. În prezentul articol s-au studiat efectele adaosurilor de V și Zn, separate sau împreună, sub forma oxizilor lor, la catalizatorii de Fe obținuți prin precipitare, asupra selectivității față de olefine a catalizatorilor. Experimentele au fost efectuate într-un reactor cu pat fix, la diferite temperaturi și presiuni, cu diverse raporturi H_2/CO. Adăugarea de V separat sau împreună cu Zn a mărit mult selectivitatea față de olefine a catalizatorului de Fe: cantitatea de olefine în fracțiunile de hidrocarbură a ajuns să depășească 80%. În afară de aceasta, proporția de alfa-olefine în fracțiunile olefinice a ajuns peste 90%. Dar adăugarea separată a Zn s-a dovedit a fi mai puțin eficientă asupra selectivității față de olefine a catalizatorului.

SAGLAM, M., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 2, febr. 1989, p. 150—154.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Stadiul și tendințele de dezvoltare în tehnologia analizoarelor de procese. Poziția specială pe care o ocupă tehnologia analizoarelor de procese în industria chimică derivă din diferite solicitări care se impun, cum ar fi: conducerea optimă a proceselor, controlul purității, calității și randamentului produselor, supravegherea proceselor în lumina tehnicii securității, cîmpul larg al tehnologiei protecției mediului înconjurător. În articol sînt discutate diferite exemple care ilustrează introducerea analizoarelor moderne în diferite sectoare ale industriei chimice. În continuare se dă o privire de ansamblu asupra analizoarelor de proces, cu accesorile lor, disponibile comercial. Sînt indicate lipsurile existente pe piață. Sînt menționate problemele legate de folosirea de microprocesoare și compatibilitatea electromagnetică. În final sînt discutate tendințele de dezvoltare din acest domeniu, cum ar fi: dezvoltarea în continuare a procedeelor clasice de analize în vederea realizării unor mai mari selectivități și sensibilități la măsurare, sisteme multisensoriene, variante de aparatură mai favorabile din punctul de vedere al costurilor, preluarea unor procedee de laborator, introducerea mai intensă a microprocesoarelor la o mai bună tehnologie electrică, de măsură și de reglare, folosirea unor sensori chimici și biologici îmbunătățiți, folosirea unor mai bune componente accesorii.

MELZER, W., Chem.-Ing.Tech., **61**, nr. 4, apr. 1989, p. 288—291.

E.B.

Analiza gravimetrică a absorbției vaporilor de acid fluorhidric de către lemnul de plop cu dinții mari. Pentru a obține datele necesare evaluării proceselor de zaharificare cu acidul fluorhidric (HF), s-a elaborat o tehnică gravimetrică pentru determinarea cantității de vapori de HF absorbiți de lignoceluloză, care tehnică a fost folosită pentru a determina izotermele de absorbție și de desorbție pentru lemnul de plop cu dinții mari *(Populus grandidentata)*. la temperaturi între 30 și 80°C și presiuni parțiale ale HF între 0 și 1 atm. S-a observat

o histereză în bucla de absorbţie-desorbţie, care se datorează, probabil, descristalizării celulozei şi zaharificării. Utilizînd datele de randament de zahăr obţinute în altă parte, s-a determinat că minimul de HF necesar pentru a realiza randamentul maxim de zahăr este cuprins între 0,32 şi 0,60 g HF la un gram lemn. Căldura de vaporizare a HF din lemn s-a calculat din datele izoterme, utilizînd ecuaţia Clausius-Clapeyron. S-a constatat că datele cinetice de absorbţie şi desorbţie sînt influenţate de limitările de transfer termic în condiţiile studiate.

MOHRING, W. R. şi HAWLEY, M. C., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 2, febr., p. 237–243.

A.W.

Analiza termogravimetrică a epoxizilor halogenaţi. Cu ajutorul analizei termogravimetrice neizometrice s-a studiat stabilitatea termică a răşinilor epoxidice întărite, modificate cu fenilglicidileteri halogenaţi. S-a găsit că descompunerea tuturor amestecurilor decurge în două faze însă la creşterea conţinutului de clor şi, mai ales, de brom, stabilitatea termică se deplasează spre temperaturi mai scăzute. S-a stabilit că temperatura la care descompunerea răşinilor decurge cu viteză maximă este o funcţie lineară a conţinutului de halogen şi a indicelui de oxigen ai răşinilor.

MELICHAREK, J., HORAK, O. şi SPACEK, V., Plasty a Kaucuk, **26**, nr. 4, apr. 1989, p. 110–115.

T.A.

Utilizarea percloratului (tetrafenilporfinat) de mangan (III) ca reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a anionilor în solvenţi neapoşi. Se demonstrează că percloratul (tetrafenilporfinat) de mangan(III) este un reactiv util pentru a determina diverşi anioni în mediu neapos. Analiza se bazează pe determinarea spectrofotometrică a deplasării percloratului prin anionii care se coordinează mai puternic. Se dovedeşte utilitatea metodei prin determinarea azotatului, azotitului, clorurii, bromurii, iodurii, acetatului, trifluoracetatului, cianatului şi tiocianatului de tetraalchilamoniu în acetonitril. S-a evaluat că precizia şi exactitatea relativă sînt de ordinul cinci părţi la mie.

HINMAN, A. S., McGARTY, K., TANG, C., PAVELICH, B. J., Can. J. Chem., **67**, nr. 3, mart. 1989, p. 545–550.

T.S.

Titrarea azi. Electrod ion-selectiv şi controlat prin computer. Punctul final al unei titrări era identificat mai de mult prin schimbarea culorii unui indicator. Actualmente aceasta se face prin electrozi ion-selectivi. Avantajele sînt evidente: determinarea mai exactă a punctelor finale şi rezultate care nu mai sînt supuse unor erori individuale. Sistemele cu adăugare multiplă au mai fost recomandate ca metode adecvate pentru determinări efectuate cu electrozi ion-selectivi. Însă, evaluarea matematică complexă a acestei metode a împiedicat pînă în prezent aplicarea în practică a sistemelor cu adăugare multiplă. Prelucrarea controlată prin calculator a semnalelor şi calculele analitice pun astăzi la dispoziţia beneficiarilor posibilitatea de a efectua adăugări multiple într-un mod considerabil mai simplu şi mai rapid. Cantităţi alicote dintr-o soluţie de testare sau standard sînt adăugate automat la soluţia analizată, prin intermediul unei pompe dozatoare de precizie controlată prin microprocesor. Concentraţia testată este calculată apoi pe baza modificării potenţialului după fiecare adăugare. Valorile măsurate sînt prelucrate statistic şi transpuse pe o curbă de potrivire optimă („best fit"), care reprezintă cea mai bună apropiere de funcţia Nernst. La sfîrşitul analizei, este efectuat în mod automat un test de regăsire („spike recovery"), pentru a verifica rezultatele măsurătorilor.

ULRICH, P., Chem. Ind. nr. 1, ian. 1989, p. 46–47.

A.W.

Determinarea agenţilor chemoterapeutici metalici în fluide ale corpului uman utilizînd spectrometrie de emisie atomică, cu plasmă cuplată inductiv, cu vaporizare electrotermică. Aluminiul, litiul, aurul, osmiul, paladiul, platina şi ruteniul s-au determinat în fluide de corp la niveluri terapeutice prin plasmă cuplată inductiv (ICP) – spectrometrie de emisie atomică (AES), cu vaporizarea electrotermică (ETV) a probelor de 5 μl introduse. Tehnica de lucru este demonstrată pentru determinarea aurului în serul canin şi urină, după administrarea orală a unui medicament reumatoid; pentru aluminiu şi litiu în urină, după dozare orală, iar pentru osmiu, paladiu, platină şi ruteniu în urină, după adăugarea lor artificială. Toate metalele au fost regăsite cantitativ, iar limitele de detecţie au variat între 5 pg (Li) şi 95 pg (Ru).

MATUSIEWICZ, H. şi BARNES, R. M., Acta Chim. Hung., **125**, nr. 6, noiem.-dec., 1988, p. 777–784.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influenţa solventului asupra formării clorocomplecşilor în amestecuri de acetonitril–dimetilsulfoxid. Pentru obţinerea mai multor cunoştinţe cu privire la rolul solventului la reacţiile de complexare a cuprului (II) cu ioni clorură, autorii au studiat într-o lucrare anterioară complexarea în amestecuri de acetonitril–N, N–dimetilformamidă (AN–DMF). Ambii solvenţi manifestă interacţiuni solvent–solvent atît de slabe, încît pot fi consideraţi distribuiţi practic la întîmplare în faza lichidă. Ţinînd seamă că, spre deosebire de DMF, dimetilsulfoxidul (DMSO) este un solvent donor puternic autoasociat în lichid, la temperatura camerei, autorii au investigat în prezenta lucrare formarea de complex din acelaşi sistem cupru (II)–clorură în amestecuri AN–DMSO, la 25°C, aplicînd în acest scop studii calorimetrice şi spectroscopice. De asemenea a fost urmărită, prin titrări calorimetrice, complexarea ionului de cupru (II) cu DMSO ca ligand, în AN. Din valorile entalpiilor soluţiilor a reieşit că ionul de cupru (II) este solvatat preferenţial cu DMSO, chiar în cazul unor amestecuri de AN–DMSO bogate în AN. De asemenea s-a constatat că valorile pentru energia Gibbs devin mai puţin negative atunci cînd creşte fracţia molară de DMSO în AN–DMSO. De aici rezultă că complexarea este dominată de doi factori: solvatarea preferenţială a ionului de cupru (II) cu DMSO afectează pronunţat entalpiile; modificarea interacţiunilor solvent–solvent afectează pronunţat entropiile corespunzătoare.

ISHIGURO, S., SUZUKI, H., JELIAZKOVA, B. G. şi OHTAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 1, ian. 1989, p. 39–44.

E.B.

Sinteza şi proprietăţile unor complecşi de halogenură de cupru (II) cu imino-oxime. În lucări anterioare, autorii au arătat că complecşii metalici cu imino-oxime manifestă o varietate de proprietăţi structurale şi magnetice care depind de substituenţi, ionii de metal şi contraionii din molecule. În prezenta lucrare, se discută sinteza şi se caracterizează doi complecşi de halogenură de cupru (II) cu imino-oxime. Ei au fost obţinuţi prin reacţia dintre halogenuri de cupru (I), CuX, anume CuBr şi CuI, şi imino-oximele 3-[2-[(alchilamino)-etil]imino]-2-butanonoxime sau 3-[2-[[(dialchilamino)etil]imino]-2-butanonoxime (notate prescurtat Hdox-enRR'). Unul din tipurile de complecşi rezultaţi conţine o structură binucleară $[Cu_2(dox\text{-}enRR')_2I^{2+}$ şi anioni de halogenură necoordinaţi. Există o interacţiune puternic antiferomagnetică între doi ioni de cupru (II) prin două grupe N–O care formează punţi. Măsurarea susceptibilităţilor magnetice în domeniul de temperaturi 77–320 K care arată o dependenţă de temperatură a susceptibilităţilor magnetice, dovedeşte această prezenţă a unei puternice interacţiuni prin cuplare de spin între cei doi complecşi binucleari. Comportarea magnetică poate fi exprimată prin ecuaţia Bleaney-Bowers, ca atare sau modificată. Pentru cel de-al doilea tip de complecşi, formula empirică este diferită. Formularea respectivă, care include monoanioni de imino–oximă drept liganzi, arată că cuprul este prezent în stările de oxidare 1+ şi 2+, în amestec de 2 : 1, fără interacţiuni de cuplare de spin între ionii de cupru. În domeniul de temperaturi 77–300 K, variaţia susceptibilităţii magnetice reciproce în funcţie de temperatură este liniară, ceea ce este în concordanţă pe legea Curie-Weiss.

WAN, S., MORI, W., YAMADA, S. şi MURAHASHI, S.-I., Bull. Chem. Soc. Jpn. **62**, nr. 2, febr. 1989, p. 435–438.

E.B.

Influenţa complexării asupra reactivităţii azotaţilor de halogen. Lucrarea demonstrează că este posibil să se obţină azotaţi de halogen, in situ, în absenţa piridinei. Reacţia azotaţilor de brom sau de iod în acetonitril sau cloroform cu diverşi fenoli conduce la amestecuri de produse halogenate şi azotaţi. În prezenţa agenţilor complexanţi puternici de ioni de halogen nu s-a observat nici o reacţie, în timp ce, în prezenţa piridinei şi trietilaminei, se obţin numai produse halogenate cu un efect *orto* puternic al funcţiunii fenolice. Pe baza acestor observaţii s-a propus un mecanism de reacţie.

GAUDE, D., GELLON, G., LE GOALLER, R. şi PIERRE, J.L., Can. J. Chem., **67**, nr. 1, ian. 1989, p. 104–108.

T.S.

CHIMIE ORGANICĂ

Proprietăţile şi utilizările acidului butiric. În articol sînt menţionate pe scurt, pe baza unui număr impresionant de referinţe bibliografice, numeroase date privind: istoricul acidului butiric şi formele în care se găseşte în natură; proprietăţi organoleptice; metode de obţinere (chimice şi biotehnologice) şi de purificare; toxicitatea acidului; proprietăţi fizice şi chimice (punct de fierbere, densitate, indici de refracţie, puncte de congelare, de aprindere şi de ardere, comportări de adsorbţie, indice de acid, lucru de adeziune, constante de disociere şi dielectrică, conductibilităţi electrice şi termice, călduri de dimerizare, de trimerizare, de disociaţie şi de combustie, constantă de ionizare, coeficient de absorbţie moleculară, energie superficială, susceptibilitate magnetică volum molar, parachor, coeficienţi de repartiţie, tensiuni superficiale, tensiunea de vapori, viscozitate, osmoză capilară, compresibilitate, structură cristalină, entropie, energie liberă şi capacitate termică, spectre în IR, aspecte fotochimice, absorbţie de unde radio, spectre Raman, viteza sunetului şi a ultrasunetului în acidul butiric etc.). Se menţionează că producţia de acid butiric în S.U.A. în 1984 a fost de 6 gigagrame.

LOWER, E. S., Seifen-Öle-Fette, Wachse, **115**, nr. 3, 16 febr. 1989, p. 75–78.

A.W.

Vinilizotiocianaţi – o interesantă clasă de substanţe de heterocumulene conjugate. Izotiocianaţii avînd grupa NCS legată direct de legătura C = C – vinilizotiocianaţii – sînt de un mare interes pentru sinteze, doarece acest tip de heterodiene reprezintă un precursor corespunzător pentru compuşi heterociclici şi derivaţi ai acidului tiocarbonic. Ei nu pot fi preparaţi prin metode standard. În articol sînt trecute în revistă: 1) sinteza vinilizotiocianaţilor prin reacţia compuşilor conţinînd azot cu tiofosgen şi alţi compuşi cu sulf, reacţii S_NV (= substituţie vinilică nucleofilă), eliminare de HX, adiţie de HSCN la alchine, scindarea heterociclurilor şi prin alte metode diferite; 2) structura şi reactivitatea vinilizotiocianaţilor şi 3) reacţiile acestor uleiuri de muştar conjugate cu numeroşi nucleofili şi comportarea lor ca heterocumulene în reacţii de cicloadiţie.

SCHULZE, K., SCHULZE B. şi RICHTER, CH., Z. Chem., **29**, nr. 2, febr. 1989, p. 41–52.

A.W.

Epoxizi ai anhidridei maleice. Anhidrida maleică poate fi produsă prin oxidarea butanului, butenelor sau benzenului. Valoarea sa poate fi mărită prin transformarea în epoxizi, ce prezintă o importanţă industrială în creştere datorită aplicaţiilor în domeniul polimerilor. Epoxidarea anhidridei maleice cu apă oxigenată în prezenţa catalizatorului de molibdat de sodiu se desfăşoară ca o reacţie de ordinul unu în raport cu concentraţia anhidridei maleice şi a molibdatului de sodiu. Reacţia este de ordin zero faţă de concentraţia apei oxigenate. Se prezintă vitezele de reacţie şi se propune un mecanism.

AHMAD, I., Hydroc. Process. **68**, nr. 2, febr. 1989, p. 51–52.

T.S.

Influenţa aditivilor asupra formării selective de izobutenă din reacţia $CO-H_2$ pe ZrO_2. În lucrări anterioare, autorii au arătat că din reacţia $CO-H_2$ pe ZrO_2, la 673 K, rezultă hidrocarburi, predominant izobutenă, şi că speciile adsorbite pe suprafaţa de ZrO_2 în timpul reacţiilor sînt specii de metoxid şi format. S-a arătat, de asemenea, că formarea izobutenei este diferită de cea a altor hidrocarburi, cum ar fi hidrocarburile C_2, C_3 şi C_4 liniară, în sensul că aceste din urmă hidrocarburi manifestă o variaţie liniară după ecuaţia lui Arrhenius în domeniul de temperaturi 473–723 K, pe cînd la izobutenă se remarcă o creştere rapidă peste 573 K, iar energia de activare pentru formarea izobutenei este mult mai mare decît cea la formarea celorlalte hidrocarburi. În prezentul studiu s-a urmărit influenţa adăugării la reacţia $CO-H_2$ a unor compuşi organici avînd catena de atomi de carbon de C_1 la C_3 asupra formării de izobutenă şi a altor hidrocarburi. S-a constatat că: adăugarea de dimetileter, metilal, acetaldehidă şi dimetilacetal intensifică marcant formarea de hidrocarburi, cu menţinerea selectivităţii mari pentru izobutenă; adăugarea de etilenă are eficienţă redusă: adăugarea de acetonă, propanal şi propenă conduce la descreşterea formării de izobutenă şi la creşterea formării de *n*-butene. Sînt discutate mecanismele formării hidrocarburilor C_2, C_3 şi C_4 liniare şi al formării izobutenei.

MARUYA, K., FUJISAWA, T., TAKASAWA, A., DOMEN, K. şi ONISHI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 1, ian. 1989, p. 11–16.

E.B.

O nouă sinteză a esterilor carbamici din dioxid de carbon, amină şi ortoester. A fost studiată reacţia dintre dioxid de carbon, amine şi ortoesteri care conduce la esteri carbamici, cu randamente bune, în funcţie de reactivitatea aminelor şi ortoesterilor şi de condiţiile de reacţie. Se consideră că această reacţie include reacţii competitive între esterificarea acidului carbamic, produs prin reacţia dioxidului de carbon cu amina, şi alchilarea aminei, depinzînd de reactivitatea aminei şi a ortoesterului. În timp ce aminele alifatice dau esteri carbamici cu randamente bune, aminele aromatice nu dau esteri carbamici. Se consideră că aminele aromatice nu reacţionează cu dioxid de carbon deoarece bazicitatea lor este mai mică decît cea a aminelor alifatice. Reacţia cu ortoesteri de etil conduce la esterii carbamici corespunzători cu randamente mai mari decît cele obţinute în cazul ortoesterilor de metil, chiar atunci cînd se folosesc amine alifatice secundare. O reacţie folosind un ortoacetat dă un ester carbamic cu randamente mai mari decît cele obţinute cu ortoformiatul corespunzător. Cu ortocarbonaţi, randamentele în carbamaţi de metil şi de etil au fost foarte mari (127, respectiv 156%).

ISHII, S., NAKAYAMA, H., YOSHIDA, Y. YAMASHITA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 2, febr. 1989, p. 455–458.

E.B.

O nouă clasă de steroizi antiinflamatori cu acţiune locală. I: analogi ai metil-11β-17α-21-trihidroxi-3,20-dioxo-pregna-1,4-dien-16α-carboxilat. Ca o extindere logică a prototipurilor derivaţilor esterici a acizilor steroidici, fără efectele secundare ale prednisolonului, s-a sintetizat o nouă serie de acest tip de derivaţi, avînd substituenţi carboxiesterici sau amidici în poziţia strategică C-16 a nucleului steroidic şi s-a evaluat în privinţa siguranţei la administrare. Baza sintezelor tuturor compuşilor-test a constituit-o prednisolonul (*9*) (via 16,17-dehidrosteroid, *10*) care, cu ortoacetat de trietil, în prezenţă de *p*-toluensulfonat de piridiniu a format 17,12-ortoacetatul. Scindarea ortoesterului cu soluţie de acid acetic, la temperatura camerei, a permis obţinerea, cu randament, a derivatului 17-acetat, ca produs major, pe lîngă o mică cantitate de 21-monoacetat corespunzător. În continuare, prin acetilare, s-a obţinut 17,21-diacetatul, care, printr-o reacţie de eliminare aciloxi, în prezenţă de acetat de potasiu anhidru, a format compusul 21-acetoxi-11 β-hidroxi-3,20-dioxopregna-1,4,16-trienă, *10*. Acesta, prin hidrocianare cu cianură de potasiu, a condus la 21-acetoxi-16 α-cian-11β, 21-dihidroxi-3,20-dioxo-1,4-pregnadienă, *11*. Prin hidroliza alcalină a

ultimului compus cu o soluție metanolică de hidroxid a avut loc scindarea catenei laterale 17 β-cetolice, iar prin hidroliză acidă s-a obținut derivatul carboxamidic 21-acetoxi-16α-carboximido 11β, 21-dihidroxi-3,20-dioxo-1,4-pregnadienă, *7*. Pentru a se obține hidroliza grupării 16α-cian, în condiții alcaline, compusul **12**, 16α-cian-11β-hidroxi-21-tetrahidropiraniloxi-3,20-dioxo-1,4-pregnadienă, protejat 21-tetrahidropiranil, s-a preparat din compusul *11*. Hidroliza compusului *12*, urmată de deprotejare la C-21 și esterificare a dat un amestec izomeric de esteri metilcarboxilați, *1* și *2*. Separarea cromatografică a amestecului, pe silicagel, a fost însoțită de conversia compușilor *1* și *2*, pentru o separare mai ușoară a esterilor lor 21-acetat. Acidul carboxilic *1a* și 16α-carboxi-11β, 21-dihidroxi-pregna-1,4-dienă-3,20-dionă s-au obținut din compusul *1*, prin saponificare.

TARAPOREWALA, I. B., KIM. H. C., HEIMAN, A. S. și LEE, H. J., Arzneim. Forsch./Drug Res., 39, nr. 1, ian 1989, p. 21–25.

M.M.

Noi derivați de prostaglandină. În vederea îmbunătățirii stabilității și permeabilității compușilor prostaglandinici B_1 s-au sintetizat doi compuși derivați de alprostadil (prostaglandin E_1, PGE_1) abreviați ca MR-256 și MR-356. M-256 a conținut reziduuri carboxilice, iar M-356 a fost un ester al MR-256. Primul, un derivat oligomeric, s-a sintetizat de la prostaglandina E_1, prin metoda Polis și colab. Pentru aceasta, PGE_1 s-a polimerizat într-o soluție alcoolică de KOH M, timp de 6 ore, la 76°C, după care s-au izolat componentele active prin extracție cu izobutanol. Numărul de molecule de monomer în oligomer a variat de la 2 în jur de 10, dar componentul major se pare a fi un compus cu o structură încă nedeterminată precis în care se păstrează resturi de acid carboxilic. Această formă fără resturi acide a fost abreviată ca MR-256, care, pentru a se obține un ester acetoximetilic (MR-356), s-a esterificat prin metoda Tsien și colab. Forma de ester nu este solubilă în apă, dar este solubilă în etanol.

OHNISHI, S. T., BARR, J. K., KATAGI, C. și KATSUOKA, M., Arzneim Forsch./Drug Res., 39, nr. 2, febr. 1989, p. 236–239.

M.M

INGINERIE CHIMICĂ

Stadiul dezvoltării arderii la temperatură ridicată și tehnologia purificării gazelor de ardere – ilustrate pe două proiecte de construcție curente. Noțiunea de reziduu special cuprinde un număr aproape nelimitat de substanțe care se deosebesc prin proprietățile lor fizico-chimice și comportării la ardere. Cantitatea și compoziția reziduurilor influențează tipul depozitării și al transportului, procesele care au loc la ardere, formarea zgurii și a cenușii, conținutul de substanțe din gazele de ardere. Pentru arderea reziduurilor speciale cu debite mai mari de 2 t/h s-a impus arderea în tambur rotativ, a cărui construcție flexibilă permite adecvarea lui pentru arderea unor reziduuri de diverse proveniențe și compoziții. În articol se discută stadiul tehnicii la instalațiile de ardere în cuptoare rotative, ilustrat prin două proiecte de construcție curente: unul pentru o instalație chimică (instalația pentru arderea reziduurilor de la Leverkusen, R.F.G.) și unul pentru o instalație accesibilă public (instalația Herten a unei cooperații a dreptului public, R.F.G.). Conceptele instalațiilor sînt adecvate materialelor reziduale care trebuie dezactivate, sistemului de valorificare a energiei și substanțelor provenite de la dezactivarea materialului rezidual. Datele pentru instalația chimică indică mai mari concentrații și fluctuații în privința substanțelor conținute în gazele de ardere. Spălarea acestor gaze se realizează prin răcire, trecerea prin două spălătoare rotative și printr-un electrofiltru ud. Lichidul de la spălare este trecut într-o instalație de decantare. În răcitor și primul spălător rotativ se separă mai ales HCl și HF. În cel de-al doilea spălător rotativ se folosește o soluție de hidroxid de sodiu pentru reținerea mai ales de SO_2. În cel de-al doilea caz, al instalației accesibile public, nu trebuie să existe ape reziduale. Purificarea gazelor de ardere se face în următoarele etape: o predesprăfuire a gazelor de ardere cu ajutorul unui electrofiltru în două trepte; o primă treaptă de spălare pentru răcirea gazelor de ardere și separare de HCl, HF și metale grele; o a doua treaptă de spălare pentru separarea de SO_2 cu ajutorul laptelui de var; tratarea apei reziduale cu formarea de gips și concentrarea prin evaporare a $CaCl_2$. În ambele cazuri sînt necesare măsuri tehnologice speciale pentru menținerea valorilor de puritate a gazelor, chiar la fluctuații pronunțate de concentrații. Sînt discutate procedee pentru reducerea cantităților de NO_x în cazul instalațiilor de ardere a deșeurilor menajere și a reziduurilor speciale. Sînt luate în considerare dezvoltările posibile de la SCR (Selective Catalytic Reaction) pînă la utilizarea cărbunelui activ în treptele finale de purificare.

KUBISA, R. și POLLACK, H., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 4, apr. 1989, p. 282–287.

E.B.

Creșterea treptată a crustei cristaline de hexaclorbenzen pe pereții dispozitivelor de răcire. Formarea treptată a unui strat cristalin discontinuu pe suprafața de răcire dintr-un aparat de măsură duce la perturbarea stării staționare caracterizate prin viteze constante de aflux și preluare de căldură din mediu. Tendința unei suspensii de hexaclorbenzen neagitate de a depune un strat de solid pe peretele unui schimbător de căldură din oțel inoxidabil austenitic poate fi caracterizată prin timpul critic, respectiv timpul de la începerea fluxului de căldură în aparat pînă la momentul perturbării stării staționare. Măsurarea timpului critic s-a efectuat cu tetraclorură de carbon ca solvent neapos. Se dă schema aparaturii folosite. Pe baza rezultatelor obținute s-a propus răcirea periodică a suspensiei astfel ca perioada de răcire să fie mai scurtă decît timpul critic, ceea ce inhibă formarea cristalelor la suprafața de schimb de căldură. Fenomenul găsit poate constitui baza protejării pe timp îndelungat a elementelor de răcire din instalațiile industriale contra formării crustelor cristaline. Metoda de lucru folosită permite obținerea unor date cantitative pentru alegerea timpului adecvat al ciclului de răcire.

UHLIR, M., VEVERKA F. și NYVLT, J., Chem. Prům. 39, nr. 3, mart. 1989, p. 152–156.

T.A.

Utilizarea de sorbanți polimeri bazici pentru recuperarea acidului acetic din soluție apoasă diluată. S-a urmărit reținerea acidului acetic și a apei din soluții apoase, pe sorbanți polimeri bazici. Echilibrele de sorbție au fost interpretate printr-un model de complexare chimică, care dă afinități de sorbție și capacități de saturație pentru acidul acetic. S-a constatat că scări de bazicitate, cum sînt pK_a și numărul donor Gutmann (DN), avînd la bază chimia grupelor funcționale monomere, explică bine tendințele afinităților de sorbție. S-a studiat leșierea cu solvenți, ca mijloc de regenerare a sorbanților. S-a constatat că regenerarea poate fi îmbunătățită utilizînd solvenți cu donicitatea mare. Amoniacul apos s-a dovedit a fi eficient pentru regenerarea sorbanților cu bazicitatea moderată.

GARCIA, A. A. și KING, C. J., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 2, febr. 1989, p. 204–212.

A.W.

Optimizarea granulării umede. Avînd în vedere că granularea umedă este influențată de o serie de factori cum ar fi: caracteristicile materiilor prime, a formulei de fabricație și ale liantului; aparatura și condițiile operaționale (modul de adăugare a liantului: sub formă de pulbere sau soluție și a lichidului de umectare; temperatura; volumul și debitul lichidului de umectare; încărcarea utilă a produsului; viteza de rotație a sistemului de malaxare; timpul de malaxare), s-a studiat efectuarea acestei etape tehnologice într-un malaxor de mare viteză Baker-Perkins. În aceste condiții, granularea este foarte sensibilă la cantitatea de lichid de umectare și la condițiile operaționale. De aceea a reieșit necesitatea de a pune la punct o metodă reproductibilă și capabilă de a determina zona optimă de granulare. Se pare că fazele de granulare se traduc prin curba $P = f(t)$ prin segmente de pante diferite. S-au stabilit curbele puterii consumate în funcție de cantitatea de lichid de umectare și s-a identificat un punct

în care granulele au o distribuţie granulometrică satisfăcătoare. Testările efectuate au pus în evidenţă influenţa a trei variabile: debitul lichidului de umectare, volumul lichidului de umectare şi timpii de amestecare după ce masa a fost umectată. O optimizare completă a granulării umede necesită realizarea unui plan factorial care permite, simultan, cele trei variabile. Răspunsul este constituit din procentajul de fracţiune între 100 şi 400 μm. Studiul s-a efectuat asupra unei formule placebo conţinînd un diluant solubil, lactoză, amidon diluant şi un amidon pregelatizant, ca liant. În timpul studiului s-au menţinut constanţi trei parametri: încărcătura amestecului s-a fixat la 6,8 kg, care corespunde unui volum de pulbere egal din volumul total al aparaturii; viteza de rotaţie a paletelor în cursul operaţiei de granulare: paleta de agitare la baza cuvei la o viteză lentă, paleta laterală de granulare la o viteză rapidă; temperatura lichidului de umectare, care este temperatura ambiantă. Analiza granulometrică a fracţiunii inferioare a 900 μm s-a efectuat asupra a trei eşantioane. S-au analizat zece cicluri de compresie şi (încărcarea pe ponsonul superior/încărcarea pe ponsonul inferior; forţa de ejecţie; forţa reziduală; forţa de ruptură diametrală). Se reprezintă grafic, funcţie de încărcătură pe ponsonul superior: forţa de ruptură, friabilitatea, dezagregarea, forţa de ejecţie, indicele de coeziune.

JINOT, J. C., NEVOUX, F., ROMERO PEÑA, A. şi PONCET, M, S.T.P. Pharma, **5**, nr. 1, ian. 1989, p. 12–21.

M.M.

COROZIUNE

Fenomene de coroziune în medii curgătoare ilustrate prin pompe chimice. Influenţa coroziunii asupra procesului de coroziune este folosit de multă vreme în tehnologia electrochimică de măsurare, în special pentru a sesiza cantitativ reacţiile parţiale dirijate de transportul de masă din procesul de coroziune. Şi la diferite componente ale unor instalaţii străbătute de un lichid corosiv sînt observate fenomene de coroziune care permit recunoaşterea influenţei curgerii. Deosebită importanţă trebuie acordată fenomenelor de coroziune la pompele centrifuge deoarece acestea sînt supuse unui colectiv de sarcini deosebit de complex, cauzat de mediul transportor, transferul momentului în carcasa pompei cu ajutorul unui ax acţionat de motor şi alte influenţe. Se discută acest colectiv de sarcini format din solicitări mecanice, termice (ambele statice şi dinamice), corosive, erozive/abrazive şi cavitative. Pe bază de exemple din practică, sînt discutate formele de apariţie şi cauzele coroziunii prin eroziune şi cavitaţie induse de curgere. Se propun măsurile care trebuie luate în privinţa materialelor în vederea evitării, sau, cel puţin, a micşorării unor asemenea tipuri de dăunări la pompele centrifuge. Sînt relevate metodele de testare specifice pompelor, care permit o alegere, adecvată pentru practică, a materialelor pentru pompe, ţinînd seamă concomitent şi de criteriile hidraulice şi constructive. Pentru alegerea materialelor trebuie să se ţină seamă de rezultatele obţinute pe întregul spectru de teste: teste pe scară de laborator, de tehnică şi de industrie.

TISCHNER, H., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 4, mart. 1989, p. 220–228.

E.B.

Coroziunea în zonele reci ale instalaţiilor. La arderea combustibililor fosili care conţin sulf în cuptoare sau la cazane, pe lîngă oxigen şi apă, se formează dioxid de sulf şi, într-o mică măsură, trioxid de sulf. SO_3 se combină cu vaporii de apă din gaze şi formează acid sulfuric, care condensează pe suprafeţele de transfer, conducînd la corodarea şi distrugerea acestora. Condensarea se produce pe suprafeţe care sînt la temperaturi sub punctul de rouă al gazelor acide. De asemenea, la răcirea sub punctul de rouă al vaporilor de apă, CO_2 se combină cu apa spre a forma acid carbonic, care, deşi este un acid slab, poate ataca oţelul. Pentru prevenirea fenomenelor de coroziune se recomandă evitarea răcirii fluxurilor de gaze sub temperatura punctului de rouă şi utilizarea unor materiale rezistente la coroziune.

GANAPATHY, V., Hydroc. Process., **68**, nr. 1, ian. 1989, p. 57–59.

T.S.

Studii SEM pe straturi acoperitoare pigmentate. Datorită efectelor nocive asupra mediului înconjurător, miniul de plumb şi cromatul de zinc folosiţi drept pigmenţi activi trebuie înlocuiţi prin pigmenţi şi umpluturi inerte, în straturi de grund compacte posedînd o înaltă rezistenţă la difuziunea apei şi la agenţi de poluare. Pentru caracterizarea morfologiei unor asemenea filme colorate s-a utilizat microscopie electronică cu baleiaj (SEM) şi au fost efectuate studii preliminare pentru elaborarea unor astfel de vopsele. Fotografiile SEM ale suprafeţei probelor preparate în mod corespunzător relevă structura liant-pigment a filmelor de vopsea obţinute după diferitele reţete. Metoda urmăririi prin SEM poate oferi informaţii în ce priveşte factorii următori: forma şi mărimea particulelor, caracterizarea densităţii structurii prin aşezarea pigmenţilor şi a lichidului umectarea pigmenţilor şi a liantului, influenţa amestecării, a proporţiei de liant şi a diverselor adaosuri de pigmenţi şi diluant.

SCHUBERT, P. şi MAYFARTH, H., Korrosion, **20**, nr. 1, 1989, p. 17–30.

A.W.

Oţeluri rezistente la coroziune cu un conţinut de carbon extrem de scăzut – Oţeluri cu proprietăţi de utilizare îmbunătăţite. Proprietăţile noilor oţeluri ELC aliate cu azot, P-X2CrNiN18.10 şi P-X2CrNiMoN18.12 sînt comparate cu cele ale oţelurilor ELC standardizate în TGL 7143 şi cu cele ale oţelurilor clasice CrNi(Mo) stabilizate cu Ti. Ele au o stabilitate structurală îmbunătăţită a austenitei faţă de formarea de ferită. De aceea, ele pot fi utilizate ca oţeluri incapabile de a fi magnetizate. Se discută proprietăţile mecanice, rezistenţa la coroziune, sudabilitatea, producerea şi utilizările lor.

SIMMCHEN, R., ERKEL, K.-P. şi GÜNZEL, M., Korrosion, **20**, nr. 1, 1989, p. 3–16.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Silice. Proprietăţi chimice şi fizico-chimice. Silicele pulverulente amorfe sînt, în principal, utilizate ca substanţe auxiliare farmaceutice. Cunoaşterea proprietăţilor lor chimice şi fizico-chimice permite să se înţeleagă mai bine rolul lor de utilizare într-o preparare. Se analizează compusul chimic SiO_2 din punctul de vedere al cristalografiei şi stării de suprafaţă, constatîndu-se că grupările de silanoli (Si–OH) de la suprafaţa dioxidului de siliciu sînt responsabile de caracterul hidrofil al acesteia pentru că pot interacţiona cu apa prin legături de hidrogen. Concentraţia în silanoli se poate determina prin acţiunea litiului metalic, după reacţia: $Si-OH + CH_3Li \rightarrow Si-O-Li^+ + CH_4$. Reacţii de acelaşi tip au loc cu hidrura de litiu şi de aluminiu sau cu diboran. Gradul de silanoli la suprafaţă depinde mai mult de forma cristalină, sau, în cazul silicelor amorfe, de modul de obţinere a eşantionului de silice studiat. Silanolii pot intra în reacţii chimice cu alţi compuşi. De aceea fiecare varietate de silice are alte proprietăţi chimice: adsorbţia şi desorbţia de apă; solubilitatea; proprietăţi acid-bază; acţiunea acidului fluorhidric; reactivitatea silanolilor. Silicele utilizate în preparatele farmaceutice sînt întotdeauna forme pulverulente de silice amorfă provenind din trei surse: una naturală (diatomee) şi două sintetice (silice precipitate provenite industrial de la silicaţi alcalini; silice pirogenate obţinute prin utilizare de dioxid de siliciu la temperatură ridicată şi în fază gazoasă). Silicele hidrofobe, prin absenţa grupărilor de silanoli, se transformă mai mult sau mai puţin rapid în silice hidrofile, căci grupările siloxanice Si–O–Si pot, în prezenţa apei, să se transforme în grupări de silanoli. Se recomandă o serie de metode de determinare a celor trei caracteristici fizico-chimice, principale, ale unei silice pulverulente: granulometria, suprafaţa specifică, porozitatea. Pentru a se demonstra importanţa utilizării silicelor în elaborările galenice se propun o serie de relaţii şi ecuaţii utile (în cazul silicelor neporoase şi silicelor poroase) şi o serie de exemple de silice comerciale (polare şi apolare modificate chimic).

BERTHOD, A., ROLLET, M. şi FARAH, N., S.T.P. Pharma, **5**, nr. 3, mar. 1989, p. 176–186.

M.M.

Caracterizarea tipurilor de caolin spaniol. II. În vederea utilizării în industria farmaceutică au fost şapte tipuri de caolin, din punct de vedere analitic, conform farmacopeei britanice: analiza mărimii particulei; materia organică; carbonatul de calciu; higroscopicitate. Cele mai importante impedimente ale utilizării caolinului în scop farmaceutic sînt: calciul, conţinutul în clorură, puterea de curgere şi *p*H-ul. Măsurătorile unor determinări prin tehnici cantitative se pare a fi mai potrivite decît prin cele calitative, prevenind subiectivitatea, care poate conduce la comparaţii inadecvate în acele cazuri în care rezultatele determinărilor sînt incluse în standard. Analiza mărimii particulelor de caolin, estimată prin sedimentare-sortare şi SEM, a prezentat mari diferenţe între cele două tipuri de probe. Caolinurile spălate sau grele sînt mai bogate în fracţiuni fine decît caolinurile brute. În nici un caz valorile nu au indus pe cele cerute de respectiva farmacopee pentru caolinul uşor. Sterilizarea este necesară înainte de utilizarea acestor probe datorită prezenţei unui conţinut ridicat în materii organice.

GAMIZ, E., DELGADO, CALVO-FLORES, G. şi DELGADO CALVO-FLORES, E., Boll. Chim. Farm., **127**, nr. 6, iun. 1988, p. 138–143.
M.M.

Folosirea reziduului HSC–ROSE drept material auxiliar la cocsificarea pentru producerea de cocs de calitate superioară din lignit. La a 3-a Conferinţă internaţională cu privire la uleiuri grele brute şi nisipuri bituminoase ţinută în 1985 la Long Beach (S.U.A.) a fost prezentată o nouă combinaţie de procese pentru înnobilarea unor reziduuri petroliere grele. Această combinaţie de procese este alcătuită din următoarele procedee: High Conversion Soaker Cracking (procedeul HSC), Residue Oil Supercritical Extraction (procedeul ROSE) şi Desulfurierung Schwedt hidrorafinarea DESUS). Scopul urmărit de autori în studiul lor a fost ca prin introducerea smoalei HSC–ROSE, în condiţii adecvate de brichetare, să se obţină prin brichetare şi cocsificare la temperatură ridicată, în proces continuu (procedeul BHT), din lignit, un cocs a cărui rezistenţă să rivalizeze cu cea a unui cocs obţinut din huilă. Cercetările efectuate pe scară de laborator au arătat, în ceea ce priveşte calitatea smoalelor petroliere folosite drept material auxiliar pentru cocsificare, o dependenţă a rezistenţei cocsului realizată de gradul cracării termice şi de gradul în care a avut loc extracţia. Adaosul de reziduuri HSC–ROSE a fost variat în limitele 0 şi 20%. Un cocs cu o rezistanţă la presiune de $\geqslant$ 40 MPa, considerat adecvat drept cocs de furnal, a fost realizat cu un adaos de circa 15% smoală HSC–ROSE. Cercetările au fost efectuate cu cocsuri de diferite calităţi, dar şi cu turbe, huile de calitate inferioară, deşeuri lemnoase etc., ca materii prime de cocsificare, în toate cazurile folosindu-se smoală HSC–ROSE ca material auxiliar la cocsificare. Sînt indicate rezultatele experimentale obţinute. Pentru confirmarea rezultatelor obţinute în laborator cu cantităţi mici de smoală HSC–ROSE, a fost efectuată o testare demonstrativă cu circa 1 t reziduu de la visbreaker (instalaţie de reducere a viscozităţii). Testele au confirmat rezultatele obţinute în laborator. Cocsul realizat a avut o rezistenţă la presiune mai mare cu 124% şi o rezistenţă la frecare mai mare cu 100% în comparaţie cu cocsul BHT normal, obţinut fără adaos de smoală HSC–ROSE. A fost efectuată o evaluare economică pentru prelucrarea a 2 mii t lignit cu 10% smoală HCS–ROSE într-o instalaţie de cocsificare BHT.

BOHLMANN, D., LIMMER, H., NAUNDORF, W., HOOD, R. L. şi WASHIMI, K., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 4, apr. 1989, p. 137–141.
E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Ingineria polimerizării. Noţiunea de „polireacţie" cuprinde toate tipurile de polireacţii: polimerizare, policondensare, poliadiţie. Polireacţiile pot fi clasificate în reacţii în lanţuri şi reacţii în trepte, după cum creşterea catenelor se produce prin legarea monomerilor sau prin legarea polimerilor. Ambele tipuri de reacţii sînt de natură exotermă şi pot fi efectuate în sisteme omogene sau eterogene, acestea din urmă fiind mai importante din punct de vedere industrial. După mecanismul reacţiei şi starea de agregare a fazelor, polireacţiile pot fi clasificate în mai multe tipuri. Dintre acestea, polireacţia în emulsie, cu apa drept faza exterioară, continuă, este cel mai important procedeu industrial. Aspectul caracteristic al polireacţiilor este creşterea viscozităţii masei de reacţie în timpul reacţiei, deoarece influenţează o serie de parametri de reacţie şi de proces, ca: cinetica reacţiei, transferul de masă, de căldură şi de moment, gradul de amestecare a masei de reacţie şi repartiţia timpului de şedere în reactoare continue. Creşterea viscozităţii influenţează şi performanţa, selectivitatea şi securitatea reactoarelor. Alegerea unui reactor adecvat pentru polireacţii se poate face sub diferite puncte de vedere. Unul din acestea se referă la performanţa şi selectivitatea reactorului. Se face o comparaţie între diferitele reactoare de polimerizare (cazan de amestecat, cascadă de cazane de amestecat, tub de flux) în privinţa performanţei şi selectivităţii reactorului. Repartizarea masei moleculare are deosebită importanţă la comportarea la curgere şi, deci, la prelucrarea polimerilor. Pentru cazul polimerizărilor mai simple, repartiţia masei moleculare a polimerului este dependentă în mod univoc de tipul reactorului, ceea ce nu este valabil în cazul reacţiilor de polimerizare complexe, la care condiţiile de concentraţii în reactor au rol preponderent. Polimerizări relevante în industrie, alcătuite din iniţiere, creştere, întrerupere şi transfer de catenă la monomeri şi polimeri, pot da corelaţii cu totul diferite între indicele de dispersie şi conversie, pentru diferite reactoare. Decisiv pentru fabricarea polimerilor, cu anumite calităţi, este o conducere adecvată a reacţiei, în timpul duratei întregului proces. Acest control al tehnologiei de reacţie în domeniul molecular presupune o sensorică corespunzătoare, care actualmente nu stă la dispoziţie decît în puţine cazuri. Şi actualitatea informaţiilor este o premisă pentru o intervenire regulatoare în procesul de polimerizare.

REICHERT, K.-H., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 3, mart. 1989, p. 213–220.
E.B.

Procedeul pentru clorurarea policlorurii de vinil prin iradiere. În cadrul unui proiect de pilot, s-a lucrat în ultimii ani la Combinatul chimic din Bitterfeld (R.D.G.), în colaborare cu Institutul central pentru cercetarea izotopilor şi a radiaţiilor al Academiei de ştiinţe din R.D.G., Leipzig, la dezvoltarea unui procedeu pentru clorurarea PVC-ului sub acţiunea radiaţiilor γ. Procedeul face parte din procedeele pe cale uscată, în sensul că PVC-ul este introdus sub formă de pulbere şi clorurat în fază gazoasă, fără adaos de agenţi de umflare (cloroform, tetraclorură de carbon). Se lucrează într-un reactor cu pat fluidizat, cu iniţiere produsă de radiaţii γ, într-un proces continuu. Este discutat acest nou proces de clorurare, care este apoi comparat cu cele două procedee aplicate pe plan internaţional, anume procedeul de clorurare în UV, în pat fluidizat, şi procedeul de clorurare în suspensie. Se insistă asupra a două caracteristici ale PVC-ului clorurat sub acţiunea radiaţiilor γ, care reflectă aspectul special al conducerii continue a unui proces şi folosirea unor radiaţii bogate în energie. Aceste caracteristici sînt: repartiţia clorului şi stabilitatea termică la PVC-ul clorurat (PVCC). Acest procedeu a permis rezolvarea unor probleme legate de structură şi realizarea unui material polimeric cu o stabilitate superioară la formarea pe cale termică.

NEWE, R., SCHMIDT, P., FRIESE, K. şi HÖSSELBARTH, B., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 4, apr. 1989, p. 141–144.
E.B.

Analiza instabilităţii şi conducerea procesului într-un reactor de hidroformilare în condiţiile unei producţii mărite. S-a încercat intensificarea procesului de obţinere de aldehide prin reacţia de hidroformilare a propenei cu gaz de sinteză, prin mărirea debitului de propenă cu realizarea concomitentă de randamente mărite. A rezultat destabilizarea regimului de lucru în reactor. Problema s-a rezolvat prin experimentare direct pe o instalaţie industrială: s-a folosit metoda de modelare matematică cu înregistrarea concentraţiilor ale unei substanţe marcate radioactiv şi a temperaturii agenţilor de răcire în reactor. Perfecţionarea funcţionării reactorului de hidroformilare astfel realizată, cu asigurarea unui regim de lucru stabil, aduce un beneficiu de 25 milioane Kcs anual.

THYM, J. şi VYBORNY, J., Chem. Prům. **39**, nr. 3, mart. 1989, p. 146–151.
T.A.

MEDICAMENTE

Accelerarea vitezei de dizolvare a benzotiazinelor. Din grupul benzotiazinelor, ciclopentiazida, bendrofluazida şi hidroflumetiazida sînt produse importante în cazul cărora se doreşte o distribuţie uniformă în matricea formei solide de dozare şi o viteză de eliberare promptă. În vederea măririi vitezei de dizolvare a respectivelor substanţe active, s-au utilizat, ca suporturi, aerosil 200 şi veguum şi s-a aplicat tehnica depunerii de solvent. Această tehnică constă în dizolvarea medicamentului într-un solvent organic şi evaporarea acestuia în prezenţa unui suport suspendat, agitat continuu. Ca solvenţi s-au testat: eterul, acetona şi alcoolul etilic. Uniformitatea conţinutului în medicament, a probelor preparate, s-a determinat spectrofotometric. Fiecare din cele trei medicamente au fost depozitate în solvent, în mod similar, dar în absenţa suportului. De asemenea, s-au preparat amestecuri fizice din fiecare din respectivele medicamente şi suporturi. Studiile de dizolvare s-au efectuat in vivo pe subiecţi umani şi in vitro, utilizînd pulberi de medicamente micronizate. S-a constatat că dizolvarea a fost în mare măsură modificată în primele cinci minute ale profilurilor de dizolvare. Aceste rezultate pot fi atribuite faptului că, după evaporarea solventului organic, medicamentele sînt depozitate pe suprafaţa suporturilor insolubile într-o formă de microparticule. O mărire considerabilă a vitezelor de dizolvare a medicamentelor s-a observat la utilizarea de veguum ca suport insolubil, în special la un raport medicament-suport de 1 : 20, în cazul tuturor celor trei medicamente.

EL-SAYED, A. M., ABDEL-RAHMAN, S. I., SAYED, H. A. şi IBRAHIM S. A., S.T.P. Pharma, **5**, nr. 3, mart. 1989. p. 160–163.

M.M.

Influenţa tipurilor de lactoză asupra omogenităţii amestecurilor de pulberi de principii active şi în doză redusă. Amestecurile de pulberi de principiu activ coeziv şi în doză redusă pun, în general, probleme de omogenitate, ca urmare a tendinţei lor marcate de formare de aglomerate. În cazul amestecurilor cu un grad redus de tăiere, o pulbere nu se poate diviza în particulele sale elementare ci în aglomerate, ceea ce cauzează o omogenitate necorespunzătoare în final. Distrugerea aglomeratelor depinde în mod esenţial de trei factori: capacitatea de tăiere a amestecului, coeziunea principiului activ şi caracteristicile excipientului. Toate amestecurile studiate sînt amestecuri binare de principiu activ-excipient. S-au studiat şase tipuri diferite de lactoză, efectuîndu-se pentru fiecare tip analiza granulometrică, şi s-au stabilit proprietăţile reologice ale excipientului, Studiul cinetic al amestecului a permis să se regăsească clasificarea efectuată în cazul lactozei: cu curgere liberă; de tip coeziv; cu proprietăţi intermediare. S-a constatat că o mărire a dimensiunii particulare a excipientului facilitează distrugerea aglomeratelor de principiu activ printr-un efect de tip „măcinare în bule". Separarea principiului activ în particulele sale elementare favorizează formarea unui amestec interactiv. Pe de altă parte, creşterea granulometriei excipientului produce o ameliorare a fluidităţii pulberii, deci creşterea mişcării relative între particule; în plus, mărirea numărului de contacte intra particule creşte cantitatea de transfer de particule fine de principiu activ, în particule purtătoare, accelerează distribuţia trasorului şi în consecinţă obţinerea unei omogenităţi adecvate.

CARTILIER, L. H. şi MOËS, A. J., S.T.P. Pharma, **5**, nr. 3, mart. 1989, p. 152–159.

M.M.

Evaluarea polietilenglicolului ca un adjuvant pentru sistemele de comprimare directă. O serie de adjuvanţi pot modifica proprietăţile fizice ale unor principii active care nu sînt direct comprimabile, ca de exemplu: clorhidratul de tiamină, acidul acetilsalicilic şi salicilatul de sodiu, în aşa mod încît respectivele substanţe active pot fi condiţionate prin comprimarea directă. În acest scop s-a utilizat polietilenglicolul 10 000, constatîndu-se că el îmbunătăţeşte comprimabilitatea acestora fără a modifica, în mod semnificativ, proprietăţile produselor pulverulente studiate. Seriile de comprimate produse din materiile prime medicamentoase pulverizate şi acoperite cu polietilenglicol au prezentat o uniformitate a greutăţii şi grosimii. Creşterea concentraţiei în polietilenglicol a indus o oarecare mărire a durităţii comprimatelor obţinute. Aceasta se poate atribuii faptului că o concentraţie mai mare conţine un număr mai mare de asperităţi (locuri de legătură), care contribuie la respectiva mărire a durităţii comprimatelor. Polietilenglicolul influenţează şi dezagregarea comprimatelor scurtînd timpul acesteia. Variind concentraţiile în polietilenglicol s-a constatat că seriile de comprimate cu concentraţii mai mici permit viteze mai mari de eliberare a principiului activ. Pe baza rezultatelor obţinute s-a ajuns la concluzia că materiile prime medicamentoase necomprimabile direct pot fi tratate cu polietilenglicol sau orice alt material polimeric comparabil cu respectivul medicament, pentru a le face autocompresibile. Pentru a se asigura, totuşi, eliberarea principiului activ în condiţii optime, ar trebui să se încorporeze în formula de fabricaţie un număr de adjuvanţi modificatori ai respectivei eliberări. În cazul utilizării polietilenglicolului s-au obţinut comprimate cu bune proprietăţi fizice. Comprimabilitatea produselor tratate s-a evaluat cu ajutorul unei ecuaţii care a permis corelarea modificărilor de densitate relativă, a comprimatelor, la concentraţia de polietilenglicol din formula de fabricaţie.

ALY, S.A.S. şi MEGWA, S. A., Sciences Technique et Pratiques Pharmaceutiques, **4**, nr. 9–10 sep.-oct. 1988, p. 760–763.

M.M.

Optimizarea unei metode de microîncapsulare prin separare de faze. Rolul hidroxipropilcelulozei ca agent nucleant. Utilizarea tehnicilor de microîncapsulare pentru prepararea formelor farmaceutice noi este destul de frecventă. Între diferitele procedee, coacervarea sau separarea de faze, prin variaţia temperaturii soluţiei unui polimer (etilceluloză) în mediu organic (ciclohexan), se pare a fi mai apropiată principiilor active solubile în apă. Studii recente au pus în evidenţă influenţa diferiţilor parametri: temperatură, viteză de agitare, prezenţa de coloizi protectori asupra caracteristicilor microcapsulelor. Influenţa nucleului asupra cineticii separării fazelor soluţiei de etilceluloză în ciclohexan se pare că a fost puţin studiată. În nucleu, principiul activ, acidul ascorbic, este asociat cu un polimer celulozic hidrofil, hidroxipropilmetilceluloza, care s-a dovedit un agent nucleant. Iniţial, s-au preparat nucleul prin adăugare la acidul ascorbic de PEG 4 000 lichefiat la 60°C şi hidroximetilceluloză, sub agitare moderată. Pentru microîncapsularea acestuia la o soluţie de ciclohexan conţinînd polietilenă şi etilceluloză se adaugă nucleul sub agitare constantă la o temperatură în scădere de la 80 la 20°C, care se menţine stabilă timp de 15 min. Microcapsulele sînt în continuare recuperate prin decantare, spălate întîi cu ciclohexan şi ulterior cu *n*-hexan, separate prin filtrare şi uscate la 40° timp de 30 min. Microcapsulele de acid ascorbic obţinute sînt destinate umplerii unor gelule, fiind regulate şi sferice. După caracterizarea capsulelor obţinute prin analiza gradului de film depus pe nucleu a conţinutului în acid ascorbic şi eliberarea principiului activ, s-a studiat posibilitatea de optimizare a tehnicii de microîncapsulare, prin testarea influenţei temperaturii de răcire a sistemului şi a timpilor de fază. S-a constatat că gradul de încapsulare a nucleului de către etilceluloză este mai puţin crescut în cazul în care răcirea este liniară, sau în cazul timpilor lungi. Prin rezultatele obţinute se conferă rolul de agent nuclear al hidroxipropilmetilcelulozei; transformarea soluţiei de ethocel se efectuează la o viteză maximă aproape de 70°C este temperatura optimă; influenţa timpilor este mai problematică. La începutul formării filmului se înregistrează o creştere pe măsura creşterii timpilor. Mai puţin evidentă este explicaţia efectului timpilor lungi (diminuarea aşezării filmului şi timpii de eliberare a acidului ascorbic, mai scurţi). Se emite ipoteza că interpretarea respectivă presupune un efect marcat de transformare heterogenă datorită rolului nucleant al hidroxipropilmetilcelulozei. Aceasta poate avea loc, de exemplu, în primele ore la 70°C, în prezenţă de microcapsule cu un film deja format, nu în soluţie omogenă, ci în amestecul de faze x1 şi x2 (formarea de coacervat). În aceste condiţii faza x1, săracă în etilceluloză, poate resorbi o parte din etilceluloză fiind precedentă formării de film.

KALTSATOS, V., ROLLET, M. şi PEREZ, J., S.T.P. Pharma, **5**, nr. 2, febr. 1989, p. 96–102.

M.M.

APE REZIDUALE

Reprezentarea echilibrelor şi aparatele tehnice la neutralizarea apelor alcaline cu CO_2. Între componentele conţinute într-o apă naturală, dioxidul de carbon, respectiv acidul carbonic, ocupă un loc aparte, deoarece, împreună cu diferitele specii, formează sistemul-tampon al apei. Prin introducerea sau eliminarea de CO_2 se poate interveni în acest sistem—tampon şi se poate modifica valoarea *p*H-ului al apei. Apele reziduale alcaline pot fi neutralizate nu numai cu acizi, ci şi cu CO_2. Rezultă ape puternic tamponate la care favorizarea coroziunii este evitată. Proiectarea instalaţiilor tehnice pentru neutralizarea apelor alcaline necesită cunoaşterea sistemului-tampon, relativ complex, al acidului carbonic, cu includerea fazei gazoase şi a fazelor solide, ca, de exemplu, $CaCO_3$, cît şi a modificărilor survenite prin introducerea şi eliminarea de CO_2. Acest sistem poate fi descris cu ajutorul metodelor uzuale în chimia apei, cu ajutorul a cîtorva parametri, fără ca să se cunoască concentraţiile tuturor substanţelor existente în apă. În articol sînt prezentate şi discutate principiile fundamentale fizico-chimice legate de existenţa CO_2-ului în apă, fie dizolvat fizic, fie reacţionat cu apa sau cu speciile existente în apă, mărimile care caracterizează apa şi reprezentarea grafică a modificărilor de stare la introducerea de CO_2 în apă. Sînt date exemple cu privire la modificările de stare ale apelor la întroducerea de CO_2. În partea a doua a articolului se discută tehnologia introducerii de CO_2 în apă şi sînt descrise trei tipuri de reactoare chimice pentru diferite aplicaţii, şi anume: aeratorul imersat, reactorul cu coloană şi acvatectorul.

HÖLL, W. H. şi BALDUHN, R., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 3, mart. 1989, p. 206–213.

E.B.

Epurarea apelor reziduale de la întreprinderea naţională „Vulkan" din oraşul Hradek nad Nisou, R.S.C. Problema epurării apelor reziduale la intreprinderea din titlu, producătoare de articole din cauciuc, a fost obiectul unor cercetări care au urmărit găsirea unei soluţii de durată pentru ameliorarea situaţiei ecologice în jurul uzinei. Apele cercetate au fost impurificate în primul rînd cu acid acetic. Soluţia adoptată constă din preepurarea chimică a apelor menţionate în amestec cu alte ape reziduale, urmată de epurarea biologică cu nămol activ. Pe baza tehnologiei elaborate în prezent se realizează instalaţia industrială de epurare a amestecului de ape reziduale.

HOUSER, J., HOFFMANN, J., STRANEL, O., DATKOVA, H., KUPEC, J. şi VONDRUSKA, M., Plasty a Kaucuk, **26**, nr. 5, mai 1989, p. 136–140.

T.A.

Ape reziduale puternic impurificate ca sursă de biogaz. S-a cercetat fermentarea anaerobă mezofilă a apelor reziduale acide de la fabricarea dimetiltereftalatului, din care rezultă metan. Aceste ape conţin formaldehidă, metanol, glicol, acizi graşi inferiori şi se epurează cu nămol activ, împreună cu apele de la alte tehnologii. Prin introducerea metodei propuse de epurare prin fermentare timp de 6–8 zile se realizează micşorarea conţinutului de formaldehidă cu 100%, a metanolului cu 99% şi reducerea CCO cu 85–90% fără formarea unor cantităţi mari de precipitat. Se formează un gaz de fermentare cu conţinut de 65–70% metan şi 35–30% CO_2. Metoda este deosebit de ieftină şi se recomandă pentru preepurarea sau epurarea apelor reziduale industriale cu conţinut de impurităţi organice biodegradabile. Aplicarea metodei de fermentare cu obţinere de metan la apele reziduale de la fabricarea DMT la o uzină din Polonia a permis reducerea încărcării cu substanţe organice a nămolului activ din staţia de epurare biologică, cu aproximativ 30%.

GEMBALA, K. şi OLESZCZYK, A., Przem. Chem., **67**, nr. 12, dec. 1988, p. 557–559.

T.A.

Protecţia mediului înconjurător — o componentă inseparabilă a strategiei de înnobilare şi de energie. Schimbul de masă şi de energie cu natura, solicitarea resurselor naturale, transformarea acestora în bunuri de consum sînt procese în continuă şi rapidă creştere. Cea mai mare atenţie trebuie acordată faptului ca aceste procese să se desfăşoare în deplină concordanţă cu legităţile naturii şi ca echilibrul ecologic să fie menţinut sau restabilit. Un exemplu ilustrativ a acestei strategii îl reprezintă producţia şi protecţia mediului înconjurător de la VEB Chemiekombinat Bitterfeld (R.D.G.). O comparaţie la poluarea mediului înconjurător, a producţiei, transportului şi aplicaţiilor clorului, a producţiei de acid azotic şi a emanaţiilor de poluanţi rău mirositori au arătat rezultate pozitive înregistrate în 1987 faţă de 1970, dar şi probleme de rezolvat încă. Dezvoltările prezentate şi exemplele arătate individual dovedesc că în combinatul chimic menţionat, sarcinile legate de protecţia mediului înconjurător sînt prelucrate cu intensitate crescîndă.

ENDERS, K. şi PEKLO, P., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 3, mart. 1989, p. 100–103.

E.B.

DIVERSE

Rolul sensorilor în ingineria proceselor. Sensorii, dar şi elementele de sensori şi sistemele de sensori, sînt subsisteme ale ingineriei de conducerea proceselor care dau informaţii cu privire la proprietăţile unui proces, proprietăţile produselor, cît şi la parametrii pentru siguranţa instalaţiei, protecţia muncii şi protecţia mediului înconjurător. Obţinerea informaţiilor pe această cale permite conducerea optimă a procesului, din punctul de vedere al ingineriei sale. Noile metode pentru măsurarea parametrilor clasici şi dezvoltarea tehnologiei instrumentelor au îmbunătăţit obţinerea informaţilor şi au influenţat favorabil proiectarea instalaţiilor. Dezvoltările înregistrate în ingineria proceselor determină, la rîndul lor, noi cerinţe adresate sensorilor şi deschid noi căi de aplicare a acestora. Multe din dezvoltările originale în ingineria sensorilor permit rezolvarea cu succes a unor probleme speciale ivite la măsurări. Ele se leagă cu noţiuni ca „ingineria de măsurare bazată pe modele", sisteme multisensoriale, sensori din fibre optice şi chiar chemosensori. Noua generaţie de sensori este prevăzută astăzi în mare măsură cu microprocesori şi oferă, de aceea, cele mai bune premize pentru punerea la dispoziţie a unor ajutoare pentru întreţinere, inspectare şi diagnosticare de perturbări. Aceasta este, însă, o problemă legată de software-ul realizat, adică de „inteligenţa" instalată într-un sensor.

RAAB, H., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 3, mart. 1989, p. 199–205.

E.B.

Exactitatea de dozare la dozarea materialelor. Aproape nu există un proces sau un procedeu de fabricaţie la care să nu se apeleze la instalaţii automate pentru dozarea componentelor materialelor. Există o mare varietate de aparate şi instalaţii de dozare pentru materiale gazoase, lichide şi solide. Pentru o bună înţelegere între producător, proiectant şi consumator sînt necesare noţiuni clare şi definiţii exacte în ceea ce priveşte exactitatea la dozare. În tehnica dozării mai există, însă, neconcordanţe cu privire la exactitatea la dozare. De aceea sînt propuse definiţii unitare cît şi posibilităţi pentru verificarea şi calcularea exactităţii la dozare, erorii la dozare şi constanţei la dozare. Nouă este reprezentarea corelaţiei dintre eroarea la dozare şi constanţa la dozare în cadrul cîmpului de toleranţă al exactităţii la dozare. Se recomandă ca noţiunile de erori la dozare în timp scurt, timp lung şi momentane să fie orientate în raport cu timpul ca bază. Instalaţiile de dozare trebuie să răspundă la o stabilitate pe timp lung. De asemenea este uzual ca instalaţiile de dosare să fie verificate, respectiv calibrate în mod regulat, pentru care trebuie luate măsuri speciale de instalaţii.

VETTER, G., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 2, febr. 1989, p. 136–140.

E.B.

Incinerarea catalitică a unor efluenţi gazoşi. În literatura de specialitate se găsesc numeroase indicaţii cu privire la arderea catalitică, atît pentru controlul eşapamentelor provenite de la autovehicule, cu motoare cu pornire automată sau diesel, cît şi pentru aplicaţiile la cazane catalitice şi la turbine cu gaz. În articol se discută diversele aplicaţii ale arderii catalitice în industrii (procese care comportă evaporarea solventului, producţii ale chimiei organice, alte variate procese şi activităţi), după care se efectuează o confruntare între combustia catalitică şi alte tehnologii alternative (adsorbţia pe cărbune activ, absorbţia, condensarea şi distrugerea termică) şi se analizează optimizarea consumurilor energetice ale combustiei catalitice. Cum optimizarea proceselor catalitice este concentrată pe compoziţia catalizatorilor, se discută diverşii catalizatori din metale nobile şi oxizi metalici şi structura geometrică a suporturilor de catalizatori. Cinetica şi transferul de proprietăţi reprezintă un alt domeniu de studiu. În final se analizează diferite aspecte legate de modelistică, în special de modelarea unor reactoare cu catalizatori monolitici (modele staţionare şi modele tranzitoare). O foarte amplă bibliografie cu privire la arderea catalitică a unor efluenţi gazoşi şi la catalizatori monolitici însoţeşte articolul.

BARRESI, A., MAZZARINO, I. şi RUGGERI, B., Chim. Ind. (Milano) 71, nr. 3, mart. 1989, p. 64–76.

E.B.

DIVERSE

Transformarea şi transmisia compuşilor organostanici într-un cromatograf de gaze. O mare varietate de compuşi de staniu mono-, di- şi trisubstituiţi, injectaţi într-un sistem cromatografic dopat cu HCl, HBr sau HI, este transformată şi transmisă sub formă de cloruri, bromuri sau ioduri. Aceste transformări se produc direct plecînd de la oxizi, hidroxizi, esterorganici şi alte halogenuri (inclusiv fluoruri) organice de staniu. Se pare că trei compuşi ai germaniului se comportă similar. O coloană de cromatografie în fază gazoasă cu umplutură convenţională, legată la un detector cu flacără sau un detector cu ionizare în flacără „poate tolera dopajul acid necesar. Compuşi ca oxidul de bis(tributilstaniu) vor fi eluaţi sub formă de halogenură în cantităţi de ordinul picogramelor. Dacă se opreşte circulaţia agentului de dopare, coloana cu umplutură poate acţiona, pentru mai multe zile, ca un rezervor de halogenură de hidrogen.

AVE, W. A., FLINN, B. J., FLINN, G. G., PARAMASIGANANI, V. şi RUSSELL, K. A., Can. J. Chem., 67, nr. 3, mart. 1989, p. 402–410.

T.S.

Valorificarea nămolului de la decantare. Arderea nămolului de la decantare poate fi considerată un procedeu verificat pe scară industrială. Ea necesită, însă, o purificare a gazelor de ardere laborioasă şi costisitoare datorită formării de SO_2 şi NO_2 şi a încărcării nămolului cu metale grele. Din purificarea gazelor de ardere rezultă, de asemenea, substanţe reziduale, care trebuie depozitate. Ca alternative la arderea nămolului de la decantare, au fost cercetate gazificarea şi piroliza nămolului. În acest scop au fost efectuate testări, pe scară de laborator şi de pilot, pe un nămol provenit de la o predecantare, uscat pînă la un conţinut de apă de circa 4%. Pentru testările de gazificare, nămolul uscat a fost amestecat cu gazolină de vid, în proporţie de 21%. Prin piroliză, din 100 kg nămol uscat rezultă ca produse de semicocsificare circa 6 m^3 gaze, 16 kg uleiuri, 72 kg reziduu şi 6 kg apă, iar prin gazificarea a 79 kg nămol uscat amestecat cu 21 kg gazolină se formează circa 125 m^3_N gaz de sinteză şi 42 kg reziduu. Ambele procese alternative reprezintă o posibilitate de valorificare a nămolului de la decantare, fără un impact cu mediul înconjurător. Prin faptul că la piroliză, cea mai mare parte din substanţele organice rămîn în reziduu sub formă de carbon, acest procedeu permite o reducere limitată a substanţelor reziduale. În schimb gazificarea, prin valorificarea completă a substanţelor organice din nămolul de la decantare datorită formării de hidrogen, reprezintă o alternativă atractivă în comparaţie cu procedeul clasic al arderii. Şi din punct de vedere economic, această alternativă este superioară economic. Ea prezintă multe premise pentru aplicarea pe scară industrială. Dezavantaje ar fi costurile de investiţii relativ ridicate şi un risc tehnic mai ridicat.

WENNING, H. P., Chem.-Ing.-Chem., 61, nr. 4, apr. 1989, p. 277–281.

E.B.

Inflamabilitatea şi reactivitatea solvenţilor. Amestecurile de vapori de solvenţi şi aer sînt inflamabile numai într-un domeniu restrîns de concentraţii definit de limita inferioară (Li) şi limita superioară (Ls). Limitele de inflamabilitate sau explozibilitate (cei doi termeni sînt sinonimi) se exprimă ca procente de volum ale combustibilului faţă de amestecul aer—combustibil. Cele două limite reprezintă cantitatea minimă şi cea maximă în intervalul cărora poate avea loc propagarea flăcării. Pentru unii solvenţi, limita superioară de inflamabilitate este foarte ridicată. Pentru asemenea solvenţi, intervalul de inflamabilitate cuprinde, în afara flăcării obişnuite, şi flacăra rece. În articol se discută ca aspecte legate de inflamabilitatea unor amestecuri: calculul limitei de inflamabilitate, punctul de inflamabilitate, atît a lichidelor ca atare cît şi a unor amestecuri, inflamabilitatea unor prafuri, energia de aprindere, temperatura de autoaprindere, violenţa unor explozii, adaosuri de gaze inerte, cantitatea minimă de oxigen necesară propagării flăcării, influenţa temperaturii şi influenţa presiunii asupra propagării flăcării şi limitei de inflamabilitate. Se arată că reactivitatea unor solvenţi constituie o problemă mult mai complexă decît cea legată de inflamabilitate. Există multe exemple de reacţii în care au intervenit solvenţi ce au ieşit de sub control şi au produs explozii. Ca exemple, se discută reactivitatea solvenţilor dimetilsulfoxid, dimetilformamidă şi dimetilacetamidă.

CARDILLO, P., Chim. Ind. (Milano) 71, nr. 4, apr. 1989, p. 36–41.

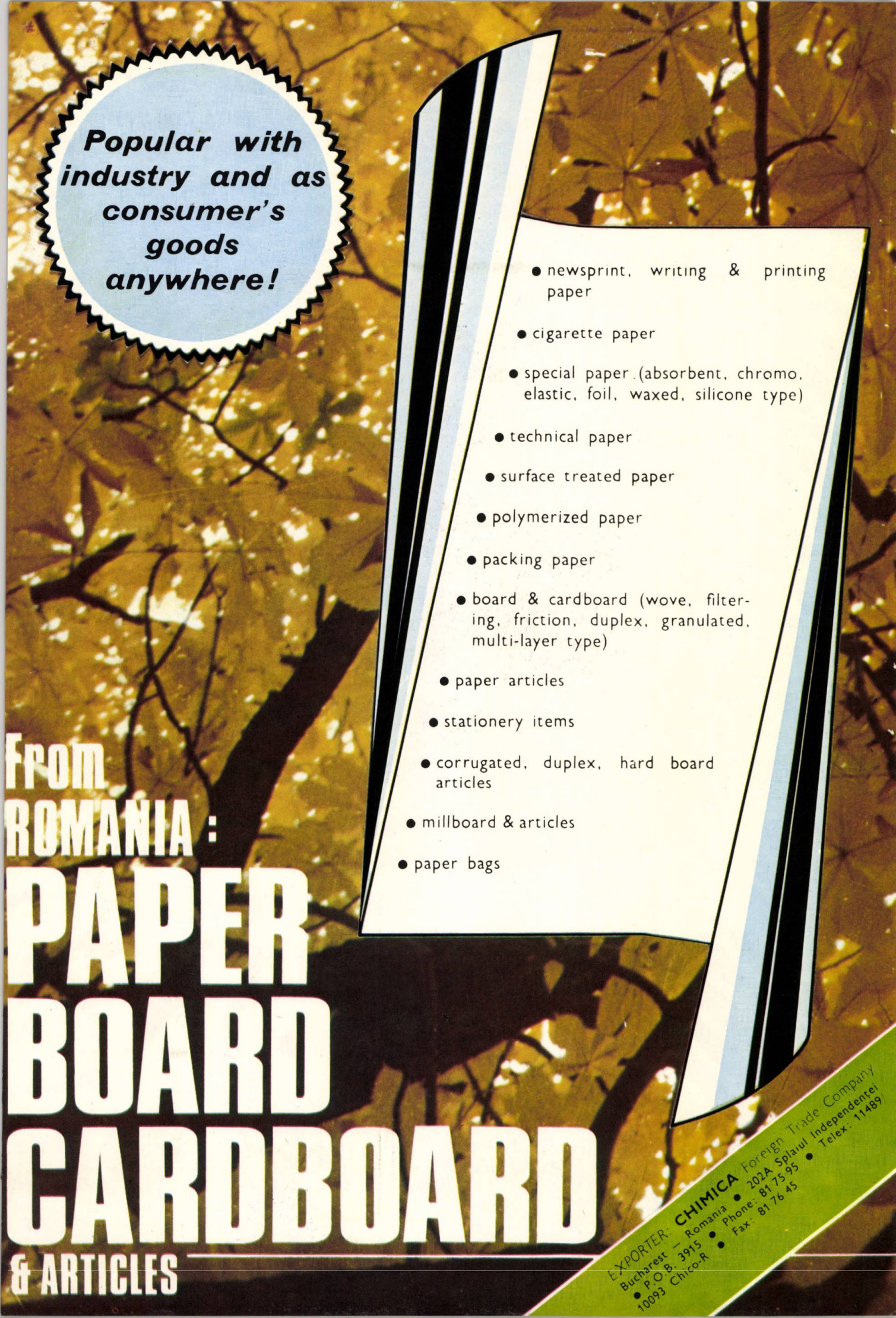
E.B.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13 25 90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15 68 99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

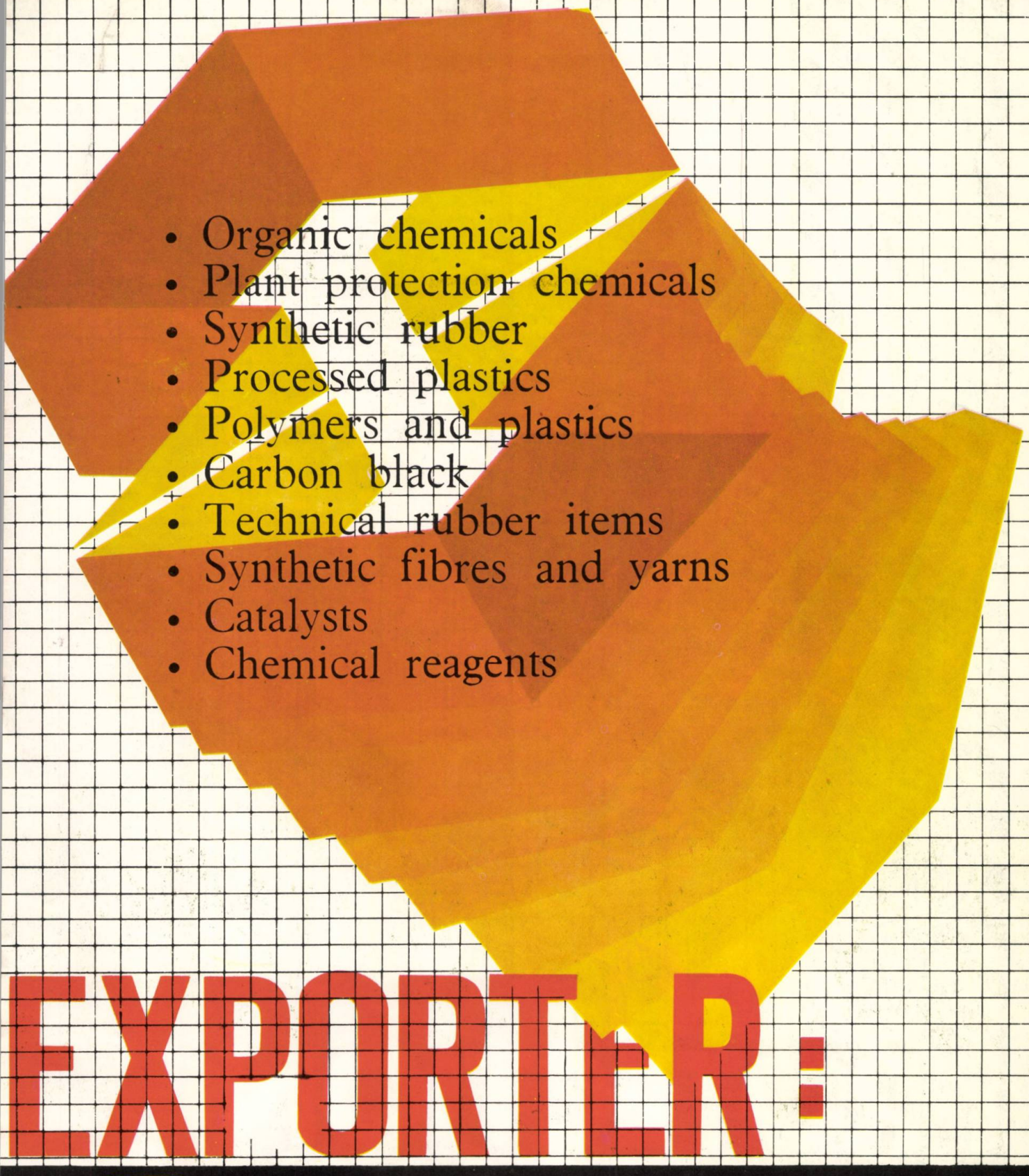
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.


Popular with industry and as consumer's goods anywhere!
From ROMANIA:
PAPER
BOARD
CARDBOARD
& ARTICLES
• newsprint, writing & printing paper
• cigarette paper
• special paper (absorbent, chromo, elastic, foil, waxed, silicone type)
• technical paper
• surface treated paper
• polymerized paper
• packing paper
• board & cardboard (wove, filtering, friction, duplex, granulated, multi-layer type)
• paper articles
• stationery items
• corrugated, duplex, hard board articles
• millboard & articles
• paper bags
EXPORTER: CHIMICA Foreign Trade Company
Bucharest – Romania • 202A Splaiul Independentei
• P.O.B. 3915 • Phone: 81 75 95 • Telex: 11489
10093 Chico-R • Fax: 81 76 45

Danubiana

DANUBIANA Foreign Trade Company
Bucharest – Romania • 10 Republicii Blvd. • P.O.B.: 1-74
• Telephone: 15 60 51 15 60 52 • Telex: 11184 11697 Danex-R
• Fax: 16 79 47



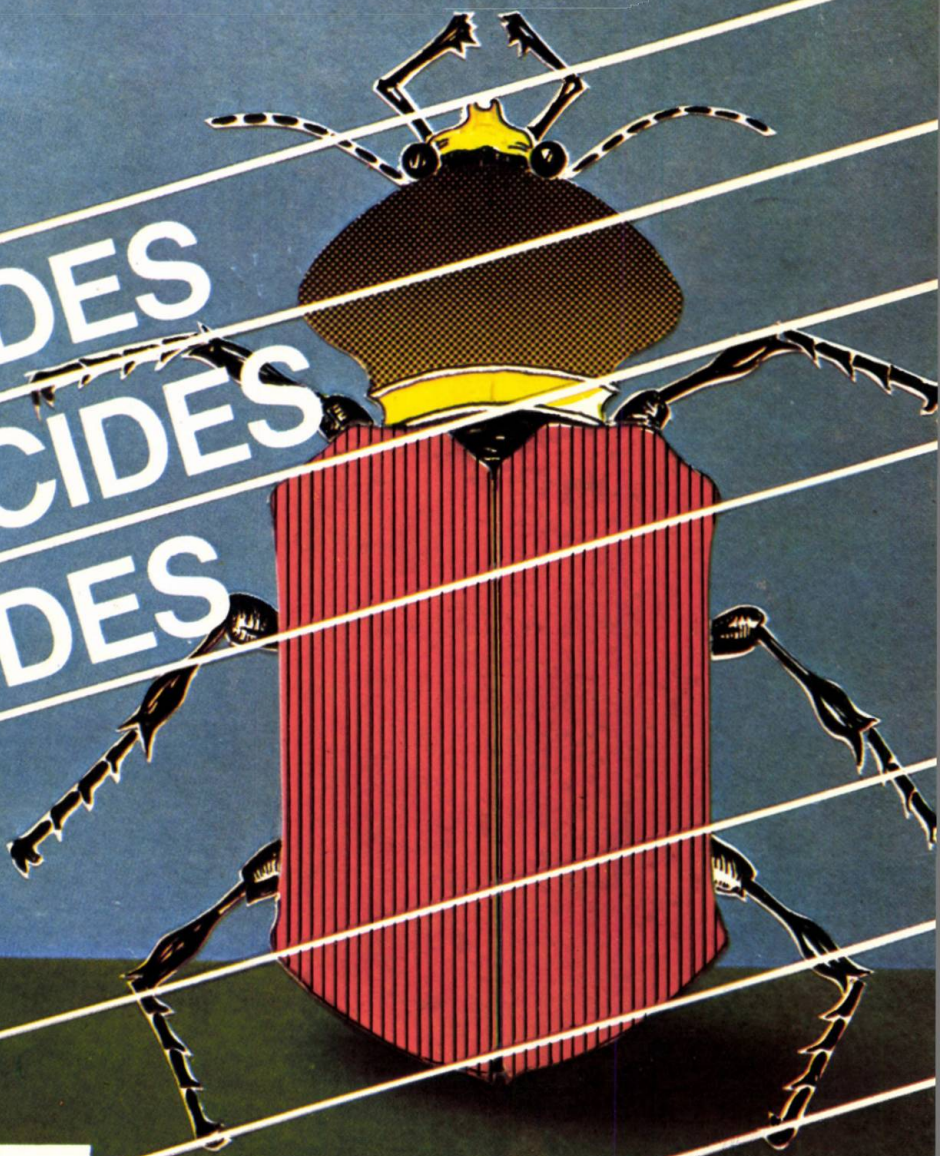
EXPORTER:

Foreign Trade Company

Danubiana

Bucharest – Romania • 10 Republicii Blvd. • POB: 1–74 • Telex: 11184/11697 Danex-R
• Phone: 15 60 51/15 60 52 • Fax: 16 79 47

Our pesticides help
nature work in your benefit!



HERBICIDES
INSECTICIDES
FUNGICIDES

PLANT PROTECTION CHEMICALS

produced in ROMANIA

THE EXPORTER — AT YOUR SERVICE —

Danubiana
Foreign Trade Comp.

Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1—74
Telephone: 15 60 51/15 60 52
Telex: 11184/11697 Danex-R
Fax: 16 79 47

ROMANIAN DETERGENTS

— products of a developing branch of the domestic chemical industry —

Wash your laundry spotless clean!

Our detergents, in a large assortment, meet various household necessities:

- pre-washing detergents
- controlled foaming detergents for automatic washing machines
- detergents for vat washing machines
- detergents for fine underwear washing
- multipurpose detergents

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 CHICO-R
Fax: 81 76 45

VARNISH
LAQUER
PAINT

equals showy, enduring, fast results

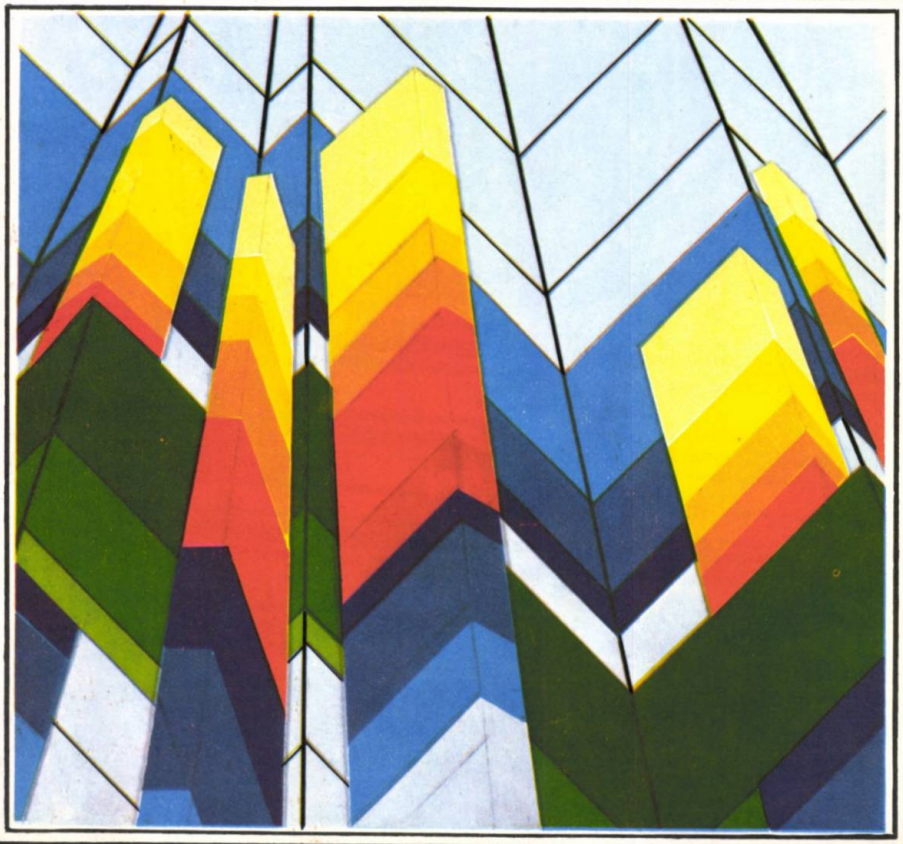
for anticorrosive protection, waterproof resistance, finishing, polishing of metal, wood or other surfaces.

A wide range in many colours: paint
lacquer
varnish
enamel
filler
primer

Air or stove-drying products for industry, construction, household road-marking — manufactured by the Romanian chemistry.

Exporter: CHIMICA Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 Chico-R
Fax: 81 76 45



Chimica

Every woman is special, but she will always want a little something to keep her that way, or maybe improve her looks. We can help you with that "little something".

GEROVITAL® — contains natural active principles for effective cell revitalization

PELL·AMAR® — based on sapropelic mud extracts

BELLATRIX® — rich in active principles from plant extracts

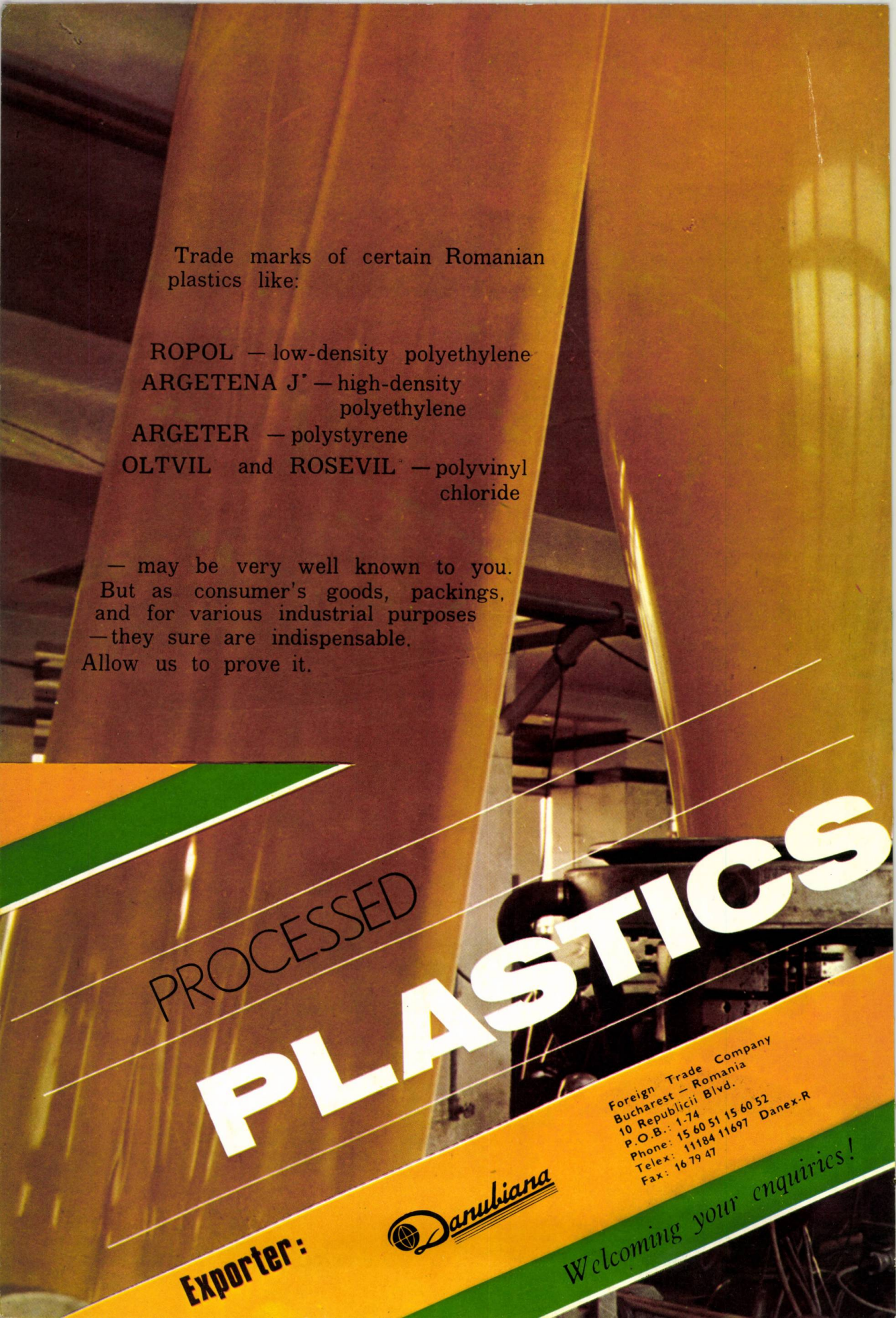
ACANTHA® — based on natural honey substances

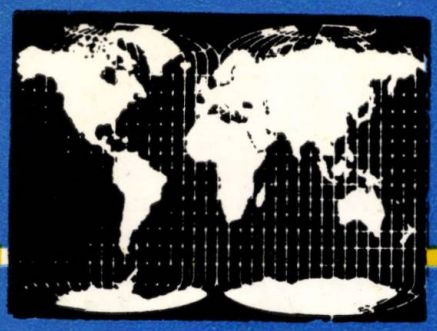
Whatever their presentation (emulsion, lotion, tonic, cream, cleasing milk, etc), whatever your type of skin — choose and they will not fail you !

ORIGINAL COSMETIC LINES

— for beauty care and special treatments —

The exporter, welcoming your enquiries, is:
CHIMICA Foreign Trade Company, Bucharest — Romania • 202A Splaiul Independenței • POB 3915 • Fax 81 76 45 • Telephone 81 75 95 • Telex 11489/10073 Chico-R


Trade marks of certain Romanian plastics like:
ROPOL — low-density polyethylene
ARGETENA J' — high-density polyethylene
ARGETER — polystyrene
OLTVIL and ROSEVIL — polyvinyl chloride
— may be very well known to you. But as consumer's goods, packings, and for various industrial purposes — they sure are indispensable. Allow us to prove it.
PROCESSED
PLASTICS
Exporter:
Danubiana
Foreign Trade Company
Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1-74
Phone: 15 60 51 15 60 52
Telex: 11184 11697 Danex-R
Fax: 16 79 47
Welcoming your enquiries!



CHIMICA - Foreign Trade Company —
a Romanian enterprise specialized in exports
and imports of chemical products.

Export offer:

- chemical fertilizers
- organic chemicals
- dyestuffs
- acrylic copolymer-base auxiliaries
- synthetic resins
- paints and varnishes
- printing inks
- pharmaceuticals and medicinal drugs
- detergents and soap
- cosmetics and perfumery
- cellulose, paper, board — and finished articles
- artificial fibres and yarns
- other chemicals

Chimica

A reliable contact!

CHIMICA
CHIMICA
CHIMICA

**CHIMICA Foreign Trade Co. • Bucharest-Romania • 202A, Splaiul Independenței • P.O.B.: 3915 •
Telex: 11489/10073 Chico-R • Fax: 81 76 45 • Phone: 81 75 95**

Chimica

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3951
Telephone: 81 75 95
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 81 76 45

REFERÁLVA

11.89

E 1446

R 1990 -02- 06

REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

București
România

noiembrie 1989
vol. 40 — pag. 853 — 944
Chem. Abs.
RCBUAU40(11)—853—944(1989)

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, a[illegible]matic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotroph[illegible].
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on be[illegible] products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenţei
P.O.B.: 3951
Telephone: 81 75 95
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 81 76 45

1990 MAR 2 6

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

Noiembrie 1989
vol. 40, pag. 853 — 944
Chem. Abs.:
RCBUAU 40(11) 853—944 (1989)

11

A. CĂLUŞARU
Expresia matematică nenumerică a structurilor şi reacţiilor chimice. XIV. Tranziţii cuantice în procesele elementare care compun reacţiile chimice 857

V. FEROIU şi D. GEANĂ
Calculul curbei de inversiune Joule-Thomson cu o ecuaţie cubică generală de stare 865

G. MARCU, A. PĂTRUŢ şi A. BOTAR
Heteropolianioni transportori de dioxigen. II. Structura heteropolianionilor. (1) 870

L. STOICA şi L. MAGYAR
Separarea prin flotaţie a Cu(II) din soluţii diluate cu colector azot — donor în heterociclu şi amină 876

A. CUTCUTACHE şi C. CUTCUTACHE
Simularea funcţionării în regim dinamic a instalaţiilor chimice 882

V. RADCENCO
Consideraţii privind teoria fenomenologică generală a interacţiunilor politropice conservative. II. Interacţiuni în sisteme electrice şi magnetice 888

A. WOINAROSCHY şi S. DUMITRAŞCU
Analiza stabilităţii reactoarelor cu curgere cu deplasare 897

S. NICULESCU, F. MACOVEI, M. ARSENE, T. HOGEA şi A. STIHII
Tehnici noi în domeniul analitic. Biosenzorii 904

E. M. PICĂ şi L. KÉKEDY
Studiul cronopotenţiometric al reducerii oxigenului pe electrod de argint 910

V. COCHECI şi V. GITYE
Reducerea fenolilor în treapta de epurare biologică a unei staţii orăşeneşti 916

SCURTE COMUNICĂRI

P. ONU şi D. GÂNJU
Obţinerea zeoliţilor sintetici folosind germeni de cristalizare metalici 920

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, A. SAUCIUC, A. PINTILIE, A. PASCAL şi M. MACOVEANU
Optimizarea condiţiilor de transfer de masă al oxigenului într-un bioreactor 921

R. Z. TUDOSE şi H. KADI
Uscarea materialelor granulare în strat fix străbătut de agentul termic 923

N. DINCĂ, A. ANDRICA, F. GEORGESCU şi G. E. BAIULESCU
Determinarea gaz-cromatografică a clorurii de tionil 925

Biotehnologie 932 • Brevete 887, 896, 915, 925 • Documentare 934 • Noutăţi pe meridiane 926 • Recenzii 864, 875, 909, 919

CONTENTS

A. CĂLUȘARU
Nonnumerical Mathematical Expression of Structures and Chemical Reactions. XIV. Quantum Transitions in the Elementary Processes Constituting Chemical Reactions 857

V. FEROIU, D. GEANĂ
Calculus of Joule-Thomson Inversion Curve with a Cubic Equation of State 865

G. MARCU, A. PĂTRUȚ, A. BOTAR
Dioxygen Carrier Heteropolyanions. Heteropolyanions Structure. I 870

L. STOICA, L. MAGYAR
Cu(II) Separation by Flotation from Solutions Diluted with Nitrogen Donor Collector in Heterocyclic Ring and Amine 876

A. CUTCUTACHE, C. CUTCUTACHE
Dynamic Simulation of Chemical Plants 882

V. RADCENCO
General Phenomenologic Theory of Polytropic Conservative Interactions. II. Interactions in Electrical and Magnetical Systems 888

A. WOINAROSCHY, S. DUMITRAȘCU
Analysis of Drift Flow Reactors Stability 897

S. NICULESCU, F. MACOVEI, M. ARSENE, T. HOGEA, A. STIHII
New Techniques in the Analytic Field. Biosensors 904

E. M. PICĂ, L. KEKEDY
Chronopotentiometric Study of Oxygen Reduction on a Silver Electrode 910

V. COCHECI, V. GITYE
Phenols Reduction in the Biological Treatment Step of a Waste Waters Treatment Town Station 916

BRIEF REPORTS

P. ONU, D. GÂNJU
Preparation of Synthetic Zeolites by Using Metallic Centres of Crystallization 920

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, A. SAUCIUC, A. PINTILIE, A. PASCAL, M. MACOVEANU
Optimization of the Oxygen Mass Transfer Conditions in a Bioreactor 921

R. Z. TUDOSE, H. KADI
Drying of Grain Materials in a Fixed Bed Penetrated by the Thermal Agent 923

N. DINCĂ, A. ANDRICA, F. GEORGESCU, G. E. BAIULESCU
Gas-Chromatography of Sulphynil Chloride 925

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, G.P. 12–202, România

СОДЕРЖАНИЕ

А. КЭЛУШАРУ
Математическо нечисловое выражение химических структур и реакций. XIV. Квантовые переходы в элементарных процессах, составляющих химические реакции 857

В. ФЕРОЮ, Д. ДЖАНЭ
Расчёт кривой инверсии Джоуля-Томсона при помощи кубического уравнения состояния 865

Г. МАРКУ, А. ПЭТРУЦ, А. БОТАР
Гетерополианионы переносчики дикислорода. II. Структура гетерополианионов 870

Л. СТОЙКА, Л. МАГЬЯР
Выделение Cu (II) из разбавленных растворов путём флотации с применением коллектора, содержащего донорный азот в гетероцикле и амине 876

А. КУТКУТАКЕ, К. КУТКУТАКЕ
Симулирование функционирования химических установок в динамическом режиме 882

В. РАДЧЕНКО
К общей феноменологической теории политропных консервативных взаимодействий. II. Взаимодействия в электрических и магнитных системах 888

А. ВОИНАРОСКИ, С. ДУМИТРАШКУ
Анализ устойчивости реакторов с течением со смещением 897

С. НИКУЛЕСКУ, Ф. МАКОВЕЙ, М. АРСЕНЕ, Т. ХОДЖА, А. СТИХИЙ
Новые технические приёмы в аналитической области. Биосенсоры 904

Э. М. ПИКЭ, Л. КЕКЕДИ
Хронопотенциометрическое изучение восстановления кислорода на серебряном электроде 910

В. КОКЕЧЬ, В. ДЖИТИЕ
Восстановление фенолов на стадии биологической очистки городской очистительной установки 916

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

П. ОНУ, Д. ГЫНЖУ
Получение синтетических цеолитов с применением металлических зародышей кристаллизации 920

М. ГАВРИЛЕСКУ, Р. РОМАН, А. САУЧУК, А. ПИНТИЛИЕ, А. ПАСКАЛЬ, М. МАКОВЯНУ
Оптимизация условий переноса массы кислорода в биореакторе 921

Р. З. ТУДОСЕ, Х. КАДИ
Сушка гранулированных материалов в неподвижном слое, через который проходит теплоноситель 923

Н. ДИНКЭ, А. АНДРИКА, Ф. ДЖОРДЖЕСКУ, Г. Е. БАЮЛЕСКУ
Газхроматографическое определение хлористого тионила 925

Желающие вступить в перьписку авторами могут обртиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

INHALT

A. CĂLUȘARU
Mathematischer nicht numerischer Ausdruck der Strukturen und der chemischen Reaktionen. XIV. Quantenübergänge in den Elementarprozessen, die die chemischen Reaktionen bilden 857

V. FEROIU, D. GEANĂ
Berechnung der Joule-Thomson-Inversionskurve mit einer kubischen Zustandsgleichung 865

G. MARCU, A. PĂTRUȚ, A. BOTAR
Disauerstofftragende Heteropolyanionen. Struktur der Heteropolyanionen. I 870

L. STOICA, L. MAGYAR
Flotationstrennung von Cu(II) aus den verdünnten Lösungen mit Stickstoff-Donor-Sammler im heterozyklischen Ring und Amin 876

A. CUTCUTACHE, C. CUTCUTACHE
Symulation des Betriebs der chemischen Anlagen im dynamischen Regym 882

V. RADCENCO
Betrachtungen über die allgemeine Vorgangstheorie der polytropischen konservativen Wechselwirkungen. II. Wechselwirkungen in den elektrischen und magnetischen Systemen 888

A. WOINAROSCHY, S. DUMITRAȘCU
Analyse der Stabilität der Rieselreaktoren mit Verzug 897

S. NICULESCU, F. MACOVEI, M. ARSENE, T. HOGEA, A. STIHII
Neue Techniken im analytischen Bereich. Biofühler 904

E. M. PICĂ, L. KÉKEDY
Chromopotentiometrische Untersuchung der Reduktion von Sauerstoff auf Silberelektrode 910

V. COCHECI, V. GITYE
Reduktion der Phenole in der Stufe der biologischen Reinigung einer städtlichen Reinigungsanlage 916

KURZBERICHTE

P. ONU, D. GÂNJU
Herstellung von synthetischen Zeolithen mit metallischen Kristalisationskeimen 920

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, A. SAUCIUC, A. PINTILIE, A. PASCAL, M. MACOVEANU
Optimierung der Bedingungen des Massenübergangs von Sauerstoff in einem Bioreaktor 921

R. Z. TUDOSE, H. KADI
Trocknung der granulierten Stoffe in einem von dem thermischen Mittel durchgegangenen Festbett 923

N. DINCĂ, A. ANDRICA, F. GEORGESCU, G. E. BAIULESCU
Gaschromatographische Bestimmung von Thionylchlorid 925

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

SOMMAIRE

A. CĂLUȘARU,
Expression mathématique non-numérique des structures et des réactions chimiques. XIV. Transitions quantiques aux processus élementaires qui composent les réactions chimiques 857

V. FEROIU, D. GEANĂ
Calcul de la courbe d'inversion Joule-Thomson à une équation cubique d'état 865

G. MARCU, A. PĂTRUȚ, A. BOTAR
Hétéropolyanions transporteurs de dioxygène. Structure des hétéropolyanions 870

L. STOICA, L. MAGYAR
Séparement par flottation du Cu(II) des solutions diluées à colecteur azote-donneur en hétérocycle et amine 876

A. CUTCUTACHE, C. CUTCUTACHE
Simulation du fonctionnement en régime dynamique des installations chimiques 882

V. RADCENCO
Considérations concernant la théorie phénoménologique générale des interactions polythropiques conservatives. II. Interactions en systèmes électriques et magnétiques 888

A. WOINAROSCHY, S. DUMITRAȘCU
Analyse de la stabilité des réacteurs à flux à déplacement 897

S. NICULESCU, F. MACOVEI, M. ARSENE, T. HOGEA, A. STIHII
Nouvelles techniques au domaine analytique. Biosensors 904

E. M. PICĂ, L. KÉKEDY
Etude chronopotentiométrique de la réduction de l'oxygène sur életrode d'argent 910

V. COCHECI, V. GITYE
Réduction des phénols dans la phase d'épuration biologique d'une station urbaine 916

BRÈVES COMMUNICATIONS

P. ONU, D. GÂNJU
Obtention des zéolithes synthétiques en employant des germes de cristallisation métalliques 920

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, A. SAUCIUC, A. PINTILIE, A. PASCAL M. MACOVEANU
Optimisation des conditions de transfert de masse de l'oxygène dans un bioréacteur 921

R. Z. TUDOSE, H. KADI
Séchage des matériaux granulaires en couche fixe, pénétrée par l'agent thermique 923

N. DINCĂ, A. ANDRICA, F. GEORGESCU, G. E. BAIULESCU
Détermination gaz-chromatographique du chlorure de thionyle 925

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurilor și reacțiilor chimice

XIV. Tranziții cuantice în procesele elementare care compun reacțiile chimice

C.Z.: 541.6:541.124

Se studiază problema transformărilor elementare, din care sînt constituite reacțiile chimice, pe baza modelului delocalizării unui electron sau a unei perechi electronice între nivele de energie egale. Se arată că, într-un centru de reacție cu doi atomi, se pot produce transformări monoelectronice de tip redox, colhom (coligare-homoliză) și heterolitice monoelectronice; transformările dielectronice includ aceleași tipuri de reacții cu excepția proceselor colhom. Stabilizarea speciilor reactive care se formează printr-o transformare chimică se poate face prin procese de delocalizare multiplă, cum este cazul fenomenelor de solvatare într-una sau mai multe pături.

The problem of the elementary transformations constituting the chemical reactions is studied on the basis of one-electron or electron pair delocalization between equal energy levels. It is shown that in a center of reaction formed by two atoms, one-electron transformations of redox, colhom (coligation-homolysis) and heterolytic type can be produced; in the group of two-electron transformations the same types of reactions are included, excepting colhom processes. The stabilisation of the reactive species formed by a chemical transformation can be produced by multiple delocalization processes, as in the case of solvatation phenomena in one or several layers.

Изучается вопрос элементарных превращений, из которых составляются химические реакции, на основе модели делокализации электрона или электронной пары между одинаковыми энергетическими уровнями. Показано что, в двухатомном реакционном центре могут протекать моноэлектронные превращения типа редокс, колгом (колигация-гомолиз) и моноэлектронные гетеролитические превращения; диэлектронные превращения включают те же типы реакций за исключением процессов колгом. Стабилизация реакционноспособных специй, образующихся путём химического превращения может протекать за счёт процессов многократной делокализации, как например в случае явлений сольватации с одной или несколькими оболочками.

Problema tranzițiilor cuantice [1] în cazul reacțiilor *colhom* și *redox*, componentele fundamentale ale proceselor chimice, a fost considerată pe baza rezultatelor obținute prin tratamentul teoretic cel mai general al fenomenului de tunelare cuantică [2]. Conceptul de bază în interpretarea tranzițiilor cuantice care au loc în transformările chimice se bazează pe procesul delocalizării electronului care oscilează între cele două poziții corespunzînd speciilor atomice reunite prin legături covalente sau semicovalente [3, 4]. În timp ce în legătura covalentă între două specii atomice se delocalizează simultan doi electroni, cîte unul de la fiecare specie, în legătura semicovalentă electronul de legătură nu se mai poate atribui unuia sau altuia dintre atomii ce compun molecula; fiecărei specii atomice îi revine astfel în mod virtual o jumătate de electron din singurul electron care formează legătura chimică. Dar, atît în cazul legăturii covalente bielectronice, cît și în cazul legăturii semicovalente monoelectronice, rolul de „gluon" îl are electronul, care, datorită spinului semiîntreg, reprezintă o particulă fermionică. Este interesant să se remarce că la scala de dimensiuni subatomice gluonii propriu-ziși care poartă forța tare și forța slabă sînt întotdeauna particule bosonice. Din calcul rezultă, de asemenea, că gravitonii, purtătorii forței gravitaționale, trebuie să fie tot particule bosonice, avînd spinul egal cu doi.

Din punctul de vedere al oricărei transformări chimice este important să se aplice un model simplificat al stărilor electronice pe baza căruia să se poată înțelege modul de rearanjare a electronilor în procesele chimice elementare. Întrucît matricea de reacție a oricărei transformări chimice este o sumă a matricilor din centrii de reacție cu doi

Dr. chim. ADRIAN CĂLUȘARU, ICECHIM — București.

atomi [5], rezultă că în acest fel se poate descrie un model general al tranziţiilor cuantice care au loc în cazul totalităţii proceselor chimice.

Scopul acestei lucrări este să se descrie tranziţiile cuantice ale electronilor în timpul transformărilor chimice elementare.

1. NIVELURILE DE ENERGIE ALE ELECTRONILOR PE SPECII ATOMICE SIMPLE ŞI LEGATE

Ansamblurile moleculare formate prin legături chimice sînt în esenţă manifestări ale efectelor cuantice. Cuantificarea spectrului nivelurilor de energie, în care se includ atît energiile punctului de zero, cît şi nivelurile diferite de zero, se corelează cu fenomenele de tranziţii prin efect tunel, datorită undei asociate electronului. Aceste tranziţii determină în mod strict şi valoarea distanţelor ce separă nivelurile de energie şi, deci, poziţia acestora faţă de energia punctului zero. Conform principiului incertitudinii al lui Heisenberg, electronul poate fi asemănat cu un fluid, care, într-o groapă de potenţial determinată unde se află în stare fundamentală, ajunge de la energia zero la energia nivelului Fermi. În mod curent, fluidul electronic într-un solid este compus dintr-un număr mare de electroni, iar nivelul energiei Fermi se referă la valoarea maximă a energiei la zero absolut. Datorită caracterului de undă al electronului, localizarea acestuia nu mai este determinată, iar densitatea fluidului într-un punct este dată de valoarea densităţii de probabilitate în acel punct. Înălţimea nivelului Fermi depinde nu numai de adîncimea gropii de potenţial, dar şi de lăţimea acesteia. Pentru o exprimare cantitativă se porneşte de la principiul incertitudinii lui Heisenberg:

$$(\Delta p)^2 (\Delta x)^2 \geqslant h^2/4 \qquad (1)$$

în care Δp este impulsul electronului, Δx lărgimea gropii de potenţial iar $h = h/2\pi$ este constanta lui Planck. Energia cinetică este dată de expresia:

$$E_k = < p^2/2\mathrm{m} > \geqslant h^2/(8\mathrm{m}(\Delta x)^2) \qquad (2)$$

în care $(\Delta p)^2 = < p^2 >$. Pe baza relaţiei (2), s-a stabilit o relaţie din care rezultă dependenţa energiei fundamentale a particulei de lărgimea boxei [3]. Dacă se ia incertitudinea în localizare Δx a particulei ca fiind egală cu $L/4$ şi se presupune incertitudinea minimă, atunci se obţine:

$$E_k = h^2/2m\pi L^2 \qquad (3)$$

care este comparabilă cu rezultatul exact:

$$E_k = h^2/8m L^2 \qquad (4)$$

pentru o boxă unidimensională.

Stabilizarea se produce pe această boxă prin delocalizarea unuia sau mai multor electroni în boxa care aproximează molecula.

În figura 1 se reprezintă două specii atomice, care, în partea stîngă, reprezintă cazul în care electronii nu interacţionează [3]; nivelurile de energie corespund, deci, spectrului atomic. Dacă

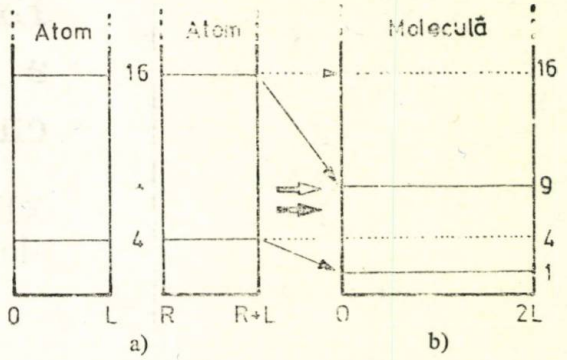


Fig. 1. Formarea unei molecule din două specii atomice, ca un proces de stabilizare prin delocalizarea electronilor. Se produce o scădere a energiei potenţiale pentru nivelurile caracterizate de numere impare:
a — speciile atomice; *b* — molecula rezultată.

speciile interacţionează pentru a forma o moleculă, aceasta se stabilizează printr-un proces de delocalizare a electronilor, ceea ce conduce la o scădere a energiei pentru nivelurile de legătură caracterizate de numere fără soţ. Nivelurile de antilegătură rămîn mai departe, în primă aproximaţie, pe nivelurile atomice, dar dacă se ia în consideraţie repulsia dintre electroni şi nuclee, atunci energia nivelurilor de antilegătură capătă valori mai mari decît în cazul speciilor atomice separate. Rezultă, deci, că rolul de „gluon" al electronului în formarea legăturilor interatomice nu se manifestă printr-un proces de echilibrare culombiană statică, ci printr-un fenomen de delocalizare dinamică datorat tunelării cuantice prin bariera de potenţial care separă speciile atomice. De altfel, modelul legăturii covalente pe baza modelului boxelor de potenţial este cu atît mai semnificativ, cu cît, în acest caz, modelul electronic şi teoremele Hellmann-Feynman sau a virialului nu se aplică. Rolul important îl joacă scăderea nivelului energiei Fermi ca urmare a delocalizării prin care se lărgeşte volumul pe care se extinde electronul care oscilează între două stări de aceeaşi energie. Modelul boxelor de potenţial se bazează, deci, pe contribuţia energiei cinetice la formarea legăturilor covalente.

În figura 2 se reprezintă două specii atomice sub forma a două boxe, dintre care, în partea stîngă, numai prima conţine fluidul electronic.

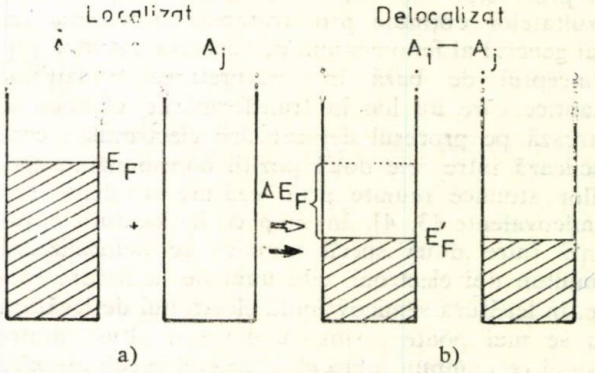


Fig. 2. Formarea unei legături covalente prin delocalizarea unei perechi electronice între două boxe de potenţial. Valoarea ΔE_F exprimă diferenţa nivelurilor Fermi de la starea localizată (*a*) la starea delocalizată (*b*).

Pentru o distanţă între boxe de ordinul lungimii undei asociate electronului, această undă se extinde şi în cea de-a doua boxă şi astfel face posibil procesul de tunelare cuantică a electronului între cele două specii atomice (fig. 2, dreapta). Dacă speciile sînt identice, fluidul electronic se repartizează în mod egal între cele două poziţii, iar consecinţa acestui proces de delocalizare este scăderea nivelului Fermi cu mărimea ΔE_F (fig. 2). Această scădere stabilizează molecula formată. Modelul se aplică şi sistemelor formate din mai mulţi electroni. În aceste sisteme, conform cu principiul excluziunii al lui Pauli, fiecare electron ocupă volumul său din fluidul total şi în acest fel volumul este proporţional cu numărul electronilor prezenţi.

Schema reprezentată în figura 2 reprezintă, de fapt, o transformare chimică în care un electron leagă două specii atomice.

2. TRANSFORMĂRI MONOELECTRONICE

O transformare chimică, în forma ei cea mai caracteristică, implică o rearanjare a electronilor corespunzători orbitalilor exteriori. Procesele cele mai simple se referă în mod evident la rearanjări ale unui singur electron din întregul sistem. Sub forma de reacţii chimice monoelectronice poate fi descrisă o parte a transformărilor elementare următoare: redox, colhom şi heterolitice.

2.1. Transformări fără rupere sau formare de legături (redox)

În transformările redox, pierderea de electroni reprezintă o oxidare, iar cîştigul de electroni, o reducere. Întrucît aceste procese sînt inseparabile (procese polare), se adoptă convenţia de a numi reacţia după specia din partea stîngă a eductului.

a. *Disocierea electronică (oxidarea)*

Urmînd convenţia de mai sus, o reacţie de oxidare se exprimă prin schema de reacţie următoare:

$$\cdot A_i + A_j^+ \longrightarrow A_i^+ + \cdot A_j \qquad (1)$$

Ca exemplu, se ia reacţia:

$$Fe^{2+} + \cdot\overline{\underline{O}}-H \longrightarrow Fe^{3+} + {}^-|\overline{\underline{O}}-H \qquad (2)$$

După modelul boxelor atomice, tranziţia cuantică a electronului de la o specie atomică (i) la alta (j) se realizează prin schema prezentată în figura 3. Specia care conţine electronul mobil este reprezentată ca fiind umplută de fluidul electronic, în timp ce specia care nu conţine electronul reprezintă o cavitate vidă.

b. *Asocierea electronică (reducerea)*

Procesul de reducere se reprezintă prin reversa schemei (1):

$$A_j^+ + \cdot A_j \longrightarrow \cdot A_i + A_j^+ \qquad (3)$$

Ca exemplu practic se poate da reacţia:

$$Ti^{4+} + \cdot H \longrightarrow Ti^{3+} + H^+ \qquad (4)$$

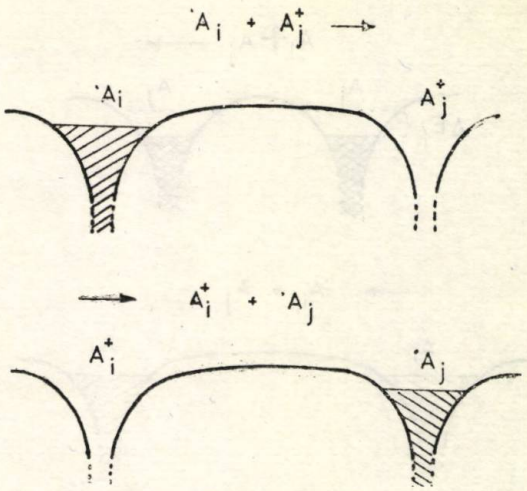


Fig. 3. Tranziţia cuantică a electronului de la specia $\cdot A_i$ la specia A_j^+, reprezentînd un proces de oxidare monoelectronică.

Tranziţia cuantică este în acest caz exprimată printr-o schemă reversă a aceleia prezentate în figura 1.

2.2. Transformări simetrice cu rupere sau formare de legături (colhom)

O legătură covalentă dielectronică poate fi scindată simetric cu formarea a două specii radicalice sau poate fi reconstituită prin asocierea acestor specii. Deşi, în acest caz, participă sau rezultă din reacţie două componente monoelectronice, procesul în ansamblu rămîne monoelectronic, dar nu echivalează cu tranziţia unui electron, ci cu suma a două „jumătăţi" de electron. Această interpretare, aparent alambicată, îşi are, însă, originea reală în principiul identităţii celor doi electroni. Consistenţa acestui mod de interpretare apare într-un mod mai evident din considerarea schemelor care se referă la tranziţiile cuantice din cazul proceselor colhom.

a. *Disocierea radicalică (homoliza)*

Procesul de homoliză este descris prin schema de reacţie următoare:

$$A_i - A_j \longrightarrow \cdot A_i + \cdot A_j \qquad (5)$$

Ca exemplu practic se dă scindarea radicalică a apei:

$$H-\overline{\underline{O}}-H \rightsquigarrow \cdot H + \cdot\overline{\underline{O}}-H \qquad (6)$$

şi a legăturii $\rangle C-H$:

$$\rangle C-\{H + \cdot\overline{\underline{O}}-H \longrightarrow \rangle C\cdot + H-\overline{\underline{O}}-H \qquad (7)$$

Tranziţiile cuantice care au loc în acest proces sînt arătate în figura 4. Prin procesul de delocalizare, fiecare dintre cei doi electroni cu spini opuşi, care formează legătura covalentă, se delocalizează pe ambele specii atomice A_i şi A_j, astfel încît energia nivelului Fermi scade cu mărimea ΔE_F. După

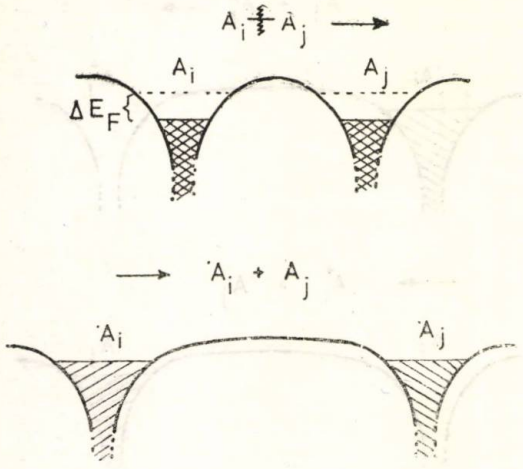


Fig. 4. Separarea a două specii radicalice prin ruperea simetrică a unei legături covalente (homoliză). Fiecare electron se localizează pe cîte o specie atomică, iar nivelul Fermi crește față de starea delocalizată.

cum rezultă din figura 4, ruperea legăturii se realizează prin trecerea a cîte unei „jumătăți" de electron la fiecare din speciile A_i și A_j.

b. *Asocierea radicalică (coligarea)*

Schema de reacție (5) reversă descrie procesul de asociere radicalică sau coligare:

$$\cdot A_i + \cdot A_j \longrightarrow A_i - A_j \qquad (8)$$

Exemplele practice sînt reprezentate de reacțiile:

$$\cdot H + \cdot H \longrightarrow H_2 \qquad (9)$$

$$H-\underline{\underline{O}}\cdot + \cdot\underline{\underline{O}}-H \longrightarrow H-\underline{\underline{O}}-\underline{\underline{O}}-H \qquad (10)$$

$$\rangle C\cdot - + \cdot\underline{\underline{O}}-H \longrightarrow \rangle C-\underline{\underline{O}}-H \qquad (11)$$

Tranzițiile cuantice sînt descrise de sensul revers al reacției prezentate în figura 4.

2.3. Procese heterolitice monoelectronice

Prin folosirea metodei matricilor de reacție a rezultat analogia dintre legătura monoelectronică a două nuclee atomice (semicovalentă) și legătura covalentă obișnuită sub aspectul proceselor de rupere și formare a acestor legături [4]. Diferența dintre matricile de reacție din cazul a două legături este reprezentată de scalarul 1/2 cu care se înmulțesc matricile de reacție ale transformării legăturilor covalente, pentru a le obține pe acelea corespunzătoare proceselor semicovalente.

a. *Disocierea electrofugă monoelectronică*

Disocierea electrofugă monoelectronică se exprimă prin schema generală de reacție următoare:

$$A_i \cdot \{A_j)^+ \longrightarrow \cdot A_i + \cdot A_j \qquad (12)$$

Ca exemple practice se dau reacțiile:

$$(H \cdot \{D)^+ \longrightarrow \cdot H + D^+ \qquad (13)$$

$$(H \cdot \{H)^+ \longrightarrow \cdot H + H^+ \qquad (14)$$

$$(\cdot He \cdot \{ \cdot He)^+ \longrightarrow \cdot\overline{He} + \cdot He^+ \qquad (15)$$

Acest tip de combinații exprimă moleculele cele mai simple care există în chimie. Protonii sînt separați printr-o distanță medie de 1,06 Å, iar energia de legătură este de 255 kJ mol^{-1} (circa 2,65 eV).

Tranzițiile cuantice pe care le suferă fluidul electronic în această transformare sînt reprezentate în figura 5. În educt se arată că stabilitatea moleculei este produsă de scăderea nivelului Fermi datorită delocalizării electronului pe cele două specii atomice și concentrarea acestuia în jurul nucleelor. Modelul este în concordanță cu principiul lui Rudenberg referitor la contracția orbitalilor [7]. Ruperea legăturii se face, deci, cu un consum de energie prin care se separă un atom de hidrogen și un proton, în cazul moleculei ionice $(H \cdot H)^+$.

Ruperea moleculei $(He_2)^+$ este similară cu $(H_2)^+$, diferența fiind doar în fluidul electronic de spin opus care umple ambele boxe atomice separate (fig. 6). Valoarea experimentală a energiei de legătură în acest caz de 3,10 eV este apropiată de cazul precedent.

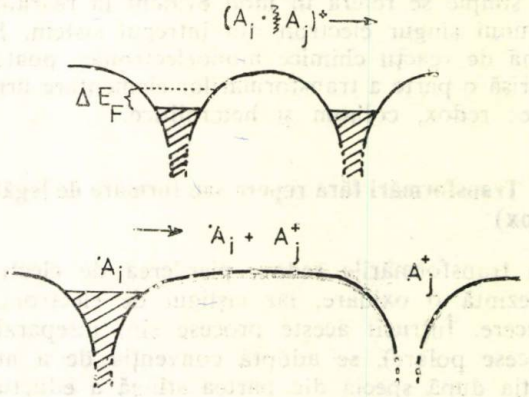


Fig. 5. Tranziția cuantică a unui electron de la starea delocalizată, pe două specii la starea localizată pe o singură specie atomică. Ruperea moleculei ionice $(A_i \cdot A_j)^+$ conduce la formarea unui atom-radical și a unui ion pozitiv, reprezentînd cazul disocierii electrofuge monoelectronice.

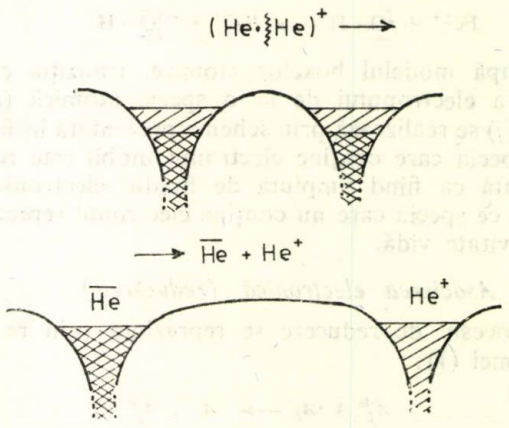


Fig. 6. Scindarea moleculei ionice (He · He)+ prin localizarea unei perechi electronice pe atomul din stînga și a unui singur electron pe ionul din partea dreaptă.

b. *Asocierea electrofilă monoelectronică*

Procesul revers al disocierii electrofuge monoelectronice este reprezentat de acelaşi proces de asociere descris de schema generală următoare:

$$\cdot A_i + A_j^+ \longrightarrow (A_i \cdot A_j)^+ \qquad (16)$$

Ca exemple practice se pot da reacţiile reverse (13) — (15):

$$\cdot H + D^+ \longrightarrow (H \cdot D)^+ \qquad (17)$$

$$\cdot H + \cdot H^+ \longrightarrow (H \cdot H)^+ \qquad (18)$$

$$\overline{He} + \cdot He^+ \longrightarrow (\cdot He \cdot \cdot He)^+ \qquad (19)$$

Tranziţiile cuantice corespunzătoare acestor procese sînt reprezentate de procesele reverse din figurile 5 şi 6.

c. *Disocierea nucleofugă monoelectronică*

După cum rezultă din schema (5), procesul de scindare a moleculei ionice $(A_i \cdot A_j)^+$ este asimetric, rezultînd în final două specii diferite din punct de vedere chimic. Din acest motiv, scindarea se poate face de partea speciei A_i. În acest caz procesul reprezintă o disociere nucleofugă monoelectronică, descrisă de schema:

$$(A_i \} \cdot A_j)^+ \longrightarrow A_i^+ + \cdot A_j \qquad (20)$$

Ca exemplu practic se pot lua reacţiile reverse (17) — (19), dintre care numai pentru reacţia (17) se obţin specii diferite:

$$(H\} \cdot D) \longrightarrow H^+ + \cdot D \qquad (21)$$

Tranziţiile cuantice care descriu stările iniţială şi finală ale reacţiei de scindare nucleofugă monoelectronică sînt arătate în figura 7.

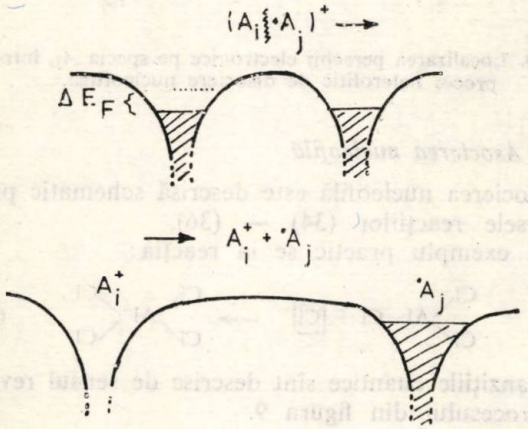


Fig. 7. Acelaşi proces ca în figura 5, cu ruperea legăturii monoelectronice de partea speciei A_i, reprezentînd cazul disocierii nucleofuge monoelectronice.

d. *Asocierea nucleofilă monoelectronică*

În acest caz, procesul chimic este perechea asociată reversă a reacţiei (13):

$$A_i^+ + \cdot A_j \longrightarrow (A_i \cdot A_j)^+ \qquad (22)$$

Exemplele practice sînt similare cu cazurile precedente, cu formare de molecule ionice. Tranziţiile cuantice sînt reversele celor reprezentate în figura 7.

3. TRANSFORMĂRI ELEMENTARE DIELECTRONICE

Ca şi în cazul transformărilor monoelectronice, se tratează mai departe transformările dielectronice care se produc într-un centru de reacţie cu doi atomi. Acest centru este cadrul fizic în care decurg procesele elementare simple şi compuse, care, mai departe, se compun prin adunare pentru a forma reacţiile chimice complexe din centrii de reacţie cu mai mulţi atomi.

3.1. Transformări dielectronice redox

Transformările dielectronice redox se tratează la fel cu cele monoelectronice: matricea de reacţie se înmulţeşte cu doi [5], iar tranziţia cuantică, descrisă de schema din figura 3, decurge de două ori. Aceste reacţii sînt des întîlnite, reprezentînd tipuri clasice de reacţii în chimia anorganică şi organică. Se poate lua în considerare un transfer simultan al celor doi electroni sau un transfer în trepte al cîte unui singur electron. Acest proces se poate produce într-un centru de reacţie cu doi atomi după schema:

$$A_i \}: + A_j^{2+} \longrightarrow A_i^{2+} + A_j \qquad (23)$$

dar se poate produce şi într-un centru de reacţie cu trei atomi:

$$A_i \}: A_j^+ + A_k^+ \longrightarrow A_i^{2+} + A_j + A_k \qquad (24)$$

Cazul cel mai important al reacţiilor dielectronice este, însă, reprezentat de procesele heterolitice în care se produce ruperea sau formarea legăturilor covalente.

3.2. Transformări heterolitice dielectronice

Ruperea şi formarea unei legături covalente se poate face în trei feluri: simetric, în procesele colhom şi două variante asimetrice, în procesele heterolitice. Primul mod este imposibil în cazul legăturii semicovalente, unde legătura se face printr-un singur electron, celelalte moduri sînt des întîlnite în cazul legăturilor covalente.

a. *Disocierea electrofugă*

Se adoptă convenţia ca specia electrofilă care se separă prin ruperea legăturii să fie scrisă în partea dreaptă a centrului de reacţie format din doi atomi:

$$A_i - A_j \longrightarrow \overline{A_i}^- + A_j^+ \qquad (25)$$

$$A_i = A_j \longrightarrow \overline{A_i}^- - A_j^+ \qquad (26)$$

$$A_i \equiv A_j \longrightarrow \overline{A_i}^- = A_j^+ \qquad (27)$$

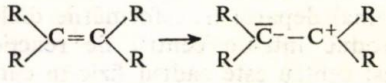
În acest fel, grupa electrofilă este plasată pe specia A_j.

Exemple practice sînt în primul rînd disocierea unor acizi:

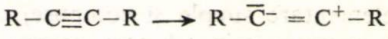
$$|\underline{\overline{Cl}} - \} H \longrightarrow |\underline{\overline{Cl}}|^- + H^+ \qquad (28)$$

$$CH_3-\overset{\overset{|O|}{\|}}{\underline{C}}-\underline{\overline{O}}-\}H \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{|O|}{\|}}{\underline{C}}-\underline{\overline{O}}|^- + H^+ \qquad (29)$$

Mai departe, schemele (26) şi (27) se pot exemplifica sub forma unor intermediari de reacţie ai compuşilor organici nesaturaţi:

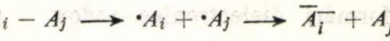


(30)



(31)

Acest proces poate fi interpretat ca o sumă virtuală a două procese elementare: 1) disociere radicalică, şi 2) asociere reductivă:



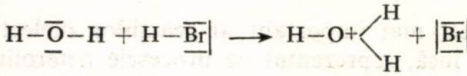
(32)

În procesele reale, cele două etape de reacţie sînt inseparabile şi, de aici, rezultă calitatea de procese elementare dielectronice pe care o au transformările heterolitice.

Schema cuantică a procesului de disociere electrofugă este prezentată în figura 8. Într-un astfel de proces rezultă o specie nucleofilă $\overline{A_i}^-$ care conţine perechea de electroni şi o specie electrofilă A_j^+ susceptibilă de a se ataşa unei perechi electronice.

b. *Asocierea electrofilă*

Asocierea electrofilă reprezintă procesul revers al reacţiilor (25) — (27). Ca exemplu practic se poate lua procesul de formare a moleculelor H_3O^+ în urma disocierii acizilor:



(33)

Cu ajutorul matricilor de reacţie, se poate arăta succesiunea a două etape virtuale monoelectronice [5, 6]. Tranziţiile cuantice sînt reprezentate de sensul revers al schemei din figura 8.

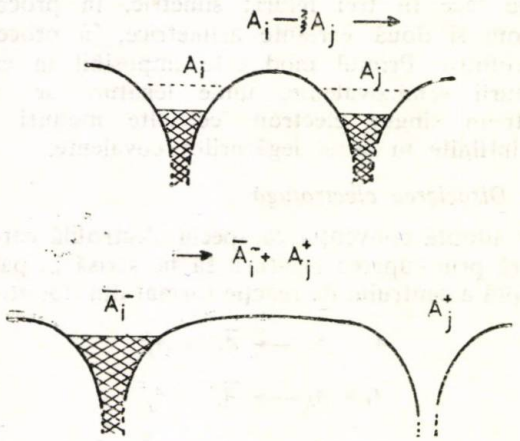


Fig. 8. Localizarea perechii electronice pe specia A_i, într-un proces heterolitic de disociere electrofugă.

c. *Disocierea nucleofugă*

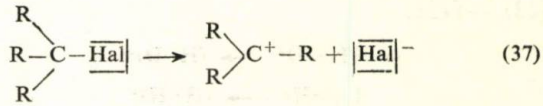
Un alt mod de a scinda legătura covalentă este reprezentat de disocierea nucleofugă pentru care se adoptă convenţia de a rupe legătura de partea speciei A_i:

(34)

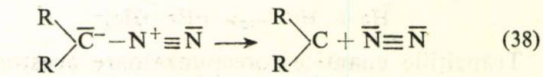
(35)

(36)

În acest caz, specia nucleofilă este situată pe poziţia „j". Ca exemplu practic se dau reacţiile:



(37)



(38)

Tranziţiile cuantice pentru acest tip de reacţie sînt date în figura 9. Se remarcă analogia cu figura 8, diferenţa constînd în faptul că prin disocierea nucleofugă cei doi electroni care constituie legătura au fost transferaţi speciei $\overline{A_j}^-$.

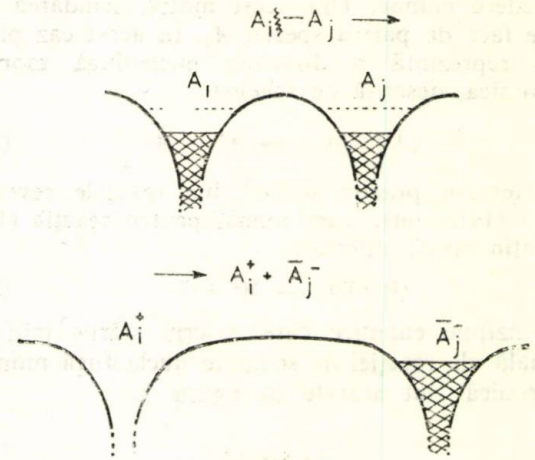
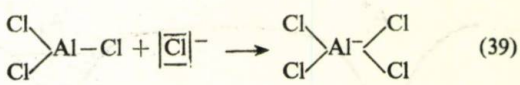


Fig. 9. Localizarea perechii electronice pe specia A_j, într-un proces heterolitic de disociere nucleofugă.

d. *Asocierea nucleofilă*

Asocierea nucleofilă este descrisă schematic prin reversele reacţiilor (34) — (36).

Ca exemplu practic se ia reacţia:



(39)

Tranziţiile cuantice sînt descrise de sensul revers al procesului din figura 9.

3.3. Tipuri de reactanţi care participă în reacţiile heterolitice

Întrucît reacţiile heterolitice implică asocierea sau disocierea dintre o specie electrofilă şi o specie nucleofilă, includerea unei reacţii de acest tip într-o poziţie sau alta depinde de prioritatea care se dă speciei considerate [8]. Pentru a orienta sensul în care trebuie scrise reacţiile heterolitice, în convenţia menţionată, se indică în tabelul din [9] speciile chimice radicalice care includ atît grupe electrofile, cît şi grupe nucleofile [9]. În mod evident, în acest

tabel nu sînt incluse decît acele specii atomice care se întîlnesc mai frecvent în transformările chimice curente; dar, pe baza modelelor prezentate, se pot clasifica oricare alte specii chimice analoage.

4. PROCESE VIRTUALE SEMIELECTRONICE

Transformările chimice care decurg prin ruperea şi formarea de legături semicovalente reprezintă echivalentul monoelectronic al transformărilor heterolitice care se produc în cazul unei legături covalente dielectronice. În acest din urmă caz, procesele sînt dielectronice, în sensul că o tranziţie electronică suferă două trepte inseparabile de transformare [5]. Pentru exemplificare se consideră cazul disocierii electrofuge, schema (32), după care această transformare cumulează într-o formă inseparabilă un proces de homoliză şi unul de reducere monoelectronică. Este, însă, interesant să se ţină seamă că, prin formalismul matematic matricial, matricea de reacţie se poate scrie ca o sumă a celor două matrici elementare care corespund proceselor monoelectronice virtual separate [5].

În mod similar se poate interpreta şi heteroliza monoelectronică descrisă. Dacă se consideră disocierea electrofugă monoelectronică, exprimată prin reacţia (12), şi se introduc două trepte semielectronice prin analogie cu reacţie (24), se obţine:

$$(A_i \cdot A_j)^+ \xrightarrow{\text{homoliză}} \cdot^{1/2}A_i + {}^{1/2}\cdot A_j \xrightarrow{\text{reducere}} \cdot A_i + A_i^+ \quad (40)$$

Acest mod de a scrie reacţia arată analogia formală dintre heteroliza dielectronică (legătură covalentă) şi cea monoelectronică (legătură semicovalentă).

Deşi virtuale, procesele semielectronice, exprimate mai ales sub formă de matrici ca echivalent matematic al reacţiilor chimice, devin elemente operabile, cu ajutorul cărora se pot modela exemple reale de reacţii chimice cum sînt procesele heterolitice monoelectronice.

Pentru exemplificare se folosesc perechile de matrici ale celor două categorii de reacţii fundamentale redox şi colhom.

a. Reacţii redox semielectronice:

$$\text{oxidare} \begin{pmatrix} -1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad \text{reducere} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (41)$$

b. Reacţii colhom semielectronice:

$$\text{homoliză} \begin{pmatrix} 1[2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad \text{coligare} \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (42)$$

Acestea reprezintă matricile reacţiilor corespunzătoare transformărilor monoelectronice multiplicate cu scalarul 1/2.

Matricile de reacţie pentru procesele heterolitice monoelectronice pot fi scrise, pentru secvenţa virtuală (40), după cum urmează:

$$\begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1/2 \\ -1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (43)$$

În mod similar se poate proceda şi în celelalte trei cazuri rămase. Aceasta arată că, în cadrul unui formalism matematic deductiv [6], perechile de matrici (41), (42) sînt, de fapt, elementele de bază virtuale cu ajutorul cărora se pot construi toate celelalte matrici ale proceselor reale. Astfel, prin înmulţire cu scalarul 2, se regăsesc matricile proceselor monoelectronice redox şi colhom, iar prin însumare, după modelul relaţiei (43), se regăsesc cele patru matrici de reacţie ale transformărilor heterolitice monoelectronice [4]. În fine, prin înmulţirea acestora din urmă cu scalarul 2, se construiesc matricile de reacţie pentru procesele heterolitice dielectronice.

Este interesant să se noteze că noţiunea de transformare semielectronică îşi are baza în procesul fizic de delocalizare a electronului între două specii atomice, unde procesul apare în mod virtual ca o divizare electronică între două boxe de potenţial echivalente. Acest fenomen se reflectă în posibilitatea folosirii de operaţii matematice cu simboluri virtuale care conduc, însă, la constituirea de formaţii ale unor procese reale, ireductibile în esenţă din punct de vedere practic.

5. STABILIZAREA SPECIILOR CHIMICE REACTIVE

În urma transformărilor chimice pot rezulta specii ionice în care energia nivelului Fermi al electronului sau a perechii de electroni este mai ridicată în starea finală decît în starea iniţială (procesele de disociere, mai ales) a reacţiei chimice. Prin transformare se formează specii care, dacă nu sînt intermediari de reacţie, se stabilizează printr-un proces subsecvent transformării considerate. În mediu lichid, stabilizarea unei specii ionice se realizează cel mai frecvent datorită fenomenului de solvatare ionică. Într-un astfel de proces, delocalizarea electronului se face pe mai multe specii (boxe de potenţial neocupate), astfel încît energia Fermi a electronului scade cu numărul de specii care sînt implicate în proces (fig. 10). Dacă acest fenomen este limitat de factorii sterici, atunci apar mai multe sfere de solvatare, al căror număr şi stabilitate depind de gradul în care variaţia de energie a nivelului Fermi al electronului poate să compenseze factorii energetici externi, în special energia de agitaţie termică. Cel mai cunoscut şi mai des întîlnit este procesul de hidratare, caracte-

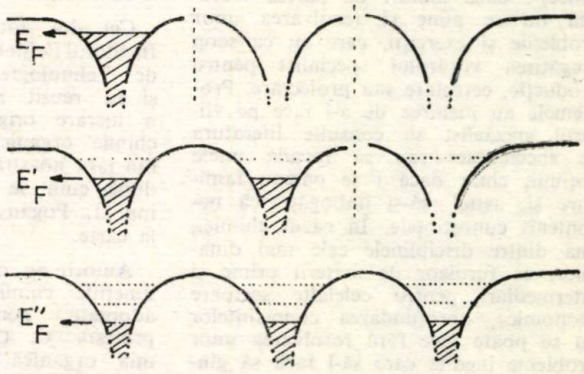


Fig. 10. Delocalizarea electronului pe două (mijloc) şi trei specii (jos) atomice, conducînd la scăderea nivelului Fermi la valorile E'_F, respectiv E''_F.

ristic mediilor apoase. În acest caz, sfera întîi şi a doua de hidratare sînt noţiuni cu care se lucrează curent pentru cazul proceselor ionice care decurg în soluţii, în procesele de adsorbţie şi în procesele electrochimice sau de interfaţă, în general. În figura 10 se indică situaţia în care delocalizarea se produce pe trei specii, dar, în mod similar, acest număr se poate extinde şi la un număr mai mare de specii interactive.

6. CONCLUZII

Dezvoltarea chimiei cuantice pe baza procedeelor de calcul Hartree-Fock şi a altor metode de interacţiuni configuraţionale implică modele şi posibilităţi de calcul care se pot aplica cu succes în cazul sistemelor chimice mai simple. Cu toate acestea, metodele de tip Hartree-Fock nu permit o înţelegere simplă a mecanismelor legării covalente, necesară înţelegerii unor fenomene fundamentale care au loc la nivelul proceselor chimice elementare. Interpretarea legăturii covalente pe baza stabilizării moleculare prin fenomenul de delocalizare a electronului este în acord cu alte metode folosite în chimie, cum sînt, de exemplu, teorema virialului şi teorema Hellmann-Feynman. Cu ajutorul fenomenului de delocalizare se poate înţelege baza fizică a unor procese virtuale, cum sînt transformările semielectronice, care apar ca etape intermediare inevitabile într-o formulare matematic deductivă a transformărilor chimice, în special în metoda matricilor de reacţie. Reprezentarea transformărilor chimice elementare cu ajutorul schemelor bazate pe tranziţiile cuantice, implicate în procesele de delocalizare a unui electron sau a unei perechi electronice, permite o sistematizare raţională şi accesibilă a problemei fundamentale a transformărilor care se produc în sistemele chimice.

Bibliografie

1. CĂLUŞARU, A. şi APOSTOL, M., Rev. Roumaine Chim., 33, 1988, p. 25.
2. CĂLUŞARU, A. şi APOSTOL, M., Rev. Roumaine Chim., 27, 1982, p. 175.
3. NORDHOLM, S., J. Chem. Education, 65, C1988, p. 581.
4. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr. 9, 1989, p.
5. CĂLUŞARU, A., „Representation of Chemical Structures by Matrices and Computer Algorithms", Chap. 32, în: Handbook of Heat and Mass Transfer, 3, Catalysis, Kinetics and Reactor Engineering (N. P. Cheremisinoff, ed.), Gulf Publishing Company, Houston, London, Paris, Tokyo, 1989, p. 1197.
6. CĂLUŞARU, A., Rev. Roumaine Chim., 33, 1988, p. 921.
7. RUEDENBERG, K., Rev. Mod. Phys., 34, 1962, p. 326.
8. GUTHRIE, R. D., System for Symbolization of Reaction Mechanisms (Draft No. 6). Organic Chemistry Division, Commission of Physical Organic Chemistry, IUPAC Commission III, 1984.
9. KRATOCHVIL, M., Chem. listy, 75, 1981, p. 673.

Intrat în redacţie: 13·VI.1989

recenzii

I. SCHIKETANZ şi F. BADEA: **Chimie organică prin probleme**, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1989, 360 pag.

Învăţămîntul modern nu se mai poate concepe dacă alături de partea teoretică nu se pune şi rezolvarea unor probleme şi exerciţii, care au ca scop pregătirea viitorului specialist pentru producţie, cercetare sau proiectare. Problemele au menirea de a-l face pe viitorul specialist să consulte literatura de specialitate sau să revadă unele noţiuni, chiar dacă i se păreau familiare şi, astfel, să-şi îmbogăţească necontenit cunoştinţele. În cazul chimiei, una dintre disciplinele cele mai dinamice, ca furnizor de materii prime şi intermediari pentru celelalte sectoare economice, aprofundarea cunoştinţelor nu se poate face fără rezolvarea unor probleme inedite care să-l facă să gîndească, să-i deschidă calea către cunoaştere, sau să-l oblige la completarea unor lacune prin consultarea unor lucrări de specialitate.

Datorită interesului pentru studiul chimiei, în ţara noastră au apărut numeroase culegeri de exerciţii şi probleme, mai ales, pentru învăţămîntul mediu. Nu întotdeauna aceste culegeri au putut acoperi dorinţele celor ce le-au utilizat.

Cei doi autori, cadre didactice la Institutul Politehnic-Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică, au încercat şi au reuşit pe deplin să elaboreze o lucrare originală de probleme de chimie organică, prima de acest gen din ţara noastră şi chiar din străinătate, după cum se exprimă profesorul dr. ing. I. Pogany într-un cuvînt înainte la carte.

Autorii au ordonat problemele după funcţiile chimice, conform clasificării adoptate pentru prima dată de profesor C. D. Neniţescu în „Chimia organică", mult mai logică şi raţională decît alte clasificări. Problemele din lucrare se referă la cele mai diferite aspecte ale chimiei organice ca: structură, configuraţie, mecanisme de reacţie, cinetică şi se încheie cu probleme speciale din chimia hidrocarburilor, cu aplicaţii la teoria orbitalilor moleculari, şi anume la metoda Hückel (metoda LCAO–HMO), şi la mecanismele de reacţie în chimia organică. Problemele sînt enunţate clar, precis şi concis, fără echivocuri. Unele sînt inedite prin enunţul lor, care suscită interesul, ducînd la rezolvări surprinzătoare. Originală este şi rezolvarea unor probleme, care trimit la unele lucrări de specialitate accesibile. Rezolvarea problemelor se explică clar, la obiect, fără digresiuni, care se lămuresc din bibliografia recomandată la sfîrsitul lucrării.

Exerciţiile şi problemele din volum completează cursurile şi lucrările de chimie organică, care stau la baza învăţămîntului modern din ţara noastră.

Lucrarea se adresează studenţilor din învăţămîntul superior de specialitate, dar poate fi utilă şi altor categorii de specialişti din domeniul chimiei organice dornici să-şi reîmprospăteze cunoştinţele.

C.-A. COCIAŞU

VIOREL FEROIU
DAN GEANĂ

Calculul curbei de inversiune Joule-Thomson cu o ecuaţie cubică generală de stare

C.Z.: 66.069.82:532.74

Se prezintă performanţele unei ecuaţii cubice generale de stare (Geană, 1986) în predicţia curbei de inversiune Joule-Thomson. Se propune o ecuaţie generalizată a curbei de inversiune pentru ecuaţiile de stare cubice, bazată pe ecuaţia generală de stare. Este făcută, de asemenea, o comparaţie cu curbele de inversiune calculate cu ecuaţiile de stare Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson şi Redlich-Kwong.

The paper presents the performances of a general cubic equation of state (Geană, 1986) for the Joule-Thomson inversion curve prediction. A generalised inversion curve for the cubic equations of state, based on the general cubic equation of state, is proposed. A comparison with the calculated inversion curves by the Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson and Redlich-Kwong equations of state is also made.

Представлены возможности общего кубического уравнения состояния (Джана, 1986) при предсказании кривой инверсии Джоуля-Томсона. Предлагается обобщенное уравнение кривой инверсии для кубических уравнений состояния, основанное на общем уравнении состояния. Проводится также сравнение с кривыми инверсии, рассчитанными при помощи уравнений состояния Соаве-Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона и Редлиха-Квонга.

După cum nota P o r t e r [1] în 1976, predicţia curbei de inversiune Joule-Thomson este un test foarte sever pentru o ecuaţie de stare.

M i l l e r [2] sugerează pentru constructorii de noi ecuaţii de stare să includă o comparaţie între curba de inversiune calculată şi cea experimentală. Mai mulţi autori au prezentat studii despre curba de inversiune Joule-Thomson prezisă de diferite ecuaţii de stare. M i l l e r calculează curbele de inversiune pentru ecuaţiile Redlich — Kwong şi Martin, Juris ş.a. [3], pentru ecuaţiile virial, Berthelot, Beatie — Bridgeman, Benedict — Webb — Rubin, Redlich — Kwong şi Martin — Hou iar D i l a y şi H e i d e m a n n [4], pentru ecuaţiile Soave—Redlich—Kwong, Peng—Robinson, perturbed hard-chain şi Lee—Keesler.

În această lucrare sînt testate performanţele unei ecuaţii cubice generale de stare [5] (Geană 1986) în calculul curbei de inversiune Joule-Thomson. Se propune o expresie generalizată a curbei de inversiune pentru ecuaţiile cubice de stare. Este făcută, de asemenea, o comparaţie cu curbele de inversiune calculate cu ecuaţiile Soave-Redlich-Kwong, Peng — Robinson şi Redlich — Kwong.

Lucrarea relevă faptul că ecuaţia generală de stare (GEOS), cu doi parametri ajustabili, conduce la o bună concordanţă între curba de inversiune calculată şi cea experimentală.

Ing. VIOREL FEROIU şi dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Ecuaţia cubică generală de stare

Pentru fluide pure, ecuaţia cubică generală de stare are următoarea formă (în parametri reduşi) [5]:

$$P_r = \frac{T_r}{U + B} - \frac{A \cdot \beta(T_r)}{(U + D)^2 + C} \qquad (1)$$

unde:

$$U = Z_c(V_r - 1) \qquad (2)$$

$$A = \frac{(\alpha_c - 1)^3}{(\alpha_c + m)^3}; \qquad B = \frac{1 + m}{\alpha_c + m} \qquad (3)$$

$$C = \frac{(\alpha_c - 1)^2(3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + m)^3}; \qquad D = \frac{\alpha_c - 1}{2(\alpha_c + m)}$$

unde:

Z_c este factorul critic experimental de compresibilitate;
α_c — criteriul lui Riedel [6];
m — un parametru.
$\beta(T_r)$ este o funcţie de temperatură redusă:

$$\beta(T_r) = T_r^{-m} \qquad (4)$$

Pentru zona echilibrului lichid-vapori, α_c poate fi calculat din relaţia lui Riedel [6]:

$$\alpha_c = 0{,}9076(1 + T_f(T_c - T_f)^{-1} \ln P_c \qquad (5)$$

iar m poate fi estimat în diferite moduri (de exemplu, din temperatura de fierbere la $P = 1$ atm).

În această lucrare, cei doi parametri, α_c și m, au fost estimați așa cum se va arăta mai departe.

Într-o lucrare anterioară [5], s-a arătat că ecuația (1) este o formă generală pentru ecuațiile cubice de stare. Prin restricții corespunzătoare impuse constantelor A, B, C, D, rezultă ecuațiile cubice de stare din literatură. Au fost evaluate aceste constante [5] pentru ecuațiile: van der Waals, Redlich—Kwong, Peng—Robinson, Schmidt—Wenzel, Usdin—McAuliffe și Martin.

Curba de inversiune generalizată pentru ecuațiile cubice de stare

Coeficientul Joule-Thomson este definit:

$$\mu = (\partial T/\partial P)_H \tag{6}$$

Locul geometric al punctelor pentru care coeficientul Joule-Thomson este 0 se numește curbă de inversiune. Condiția de inversiune în parametri reduși este dată de următoarea ecuație:

$$T_r(\partial P_r/\partial T_r)_{V_r} + V_r(\partial P_r/\partial V_r)_{T_r} = 0 \tag{7}$$

Această ecuație, rezolvată simultan, cu orice ecuație de stare, conduce la curba de inversiune (P_r funcție de T_r).

Cînd condiția de inversiune (7) este aplicată pentru GEOS, se obține următoarea expresie (cu T_r și V_r ca variabile):

$$T_r Y^2(B - Z_c) - A\,(U + B)^2(T_r \cdot \beta'(T_r)Y - \\ - 2\beta(T_r)(U + Z_c)(U + D) = 0 \tag{8}$$

cu notația $Y = (U + D)^2 + C$, și $\beta'(T_r)$ derivata de ordinul 1 a lui $\beta(T_r)$.

Pentru cazul particular:

$$\beta(T_r) = T_r^{-m} \tag{4}$$

ecuația (8) prezintă următoarea soluție analitică în T_r:

$$T = \left[\frac{A(U + B)^2(mY + 2(U + Z_c)(U + D))}{Y^2(Z_c - B)}\right]^{1/m+1} \tag{9}$$

Expresia (8) este o ecuație generalizată a curbei de inversiune (T_r, V_r) pentru ecuațiile cubice de stare. Ea a fost utilizată în calculul curbei de inversie cu ecuațiile Redlich—Kwong (RK), Soave—Redlich—Kwong (SRK) și Peng-Robinson (PR). Coeficienții A, B, C, D și funcțiile de temperatură pentru aceste ecuații sînt date în tabelul 1.

Prin cuplarea ec. (8) cu ec. (1) se obține curba de inversiune (în coordonate T_r, P_r) pentru ecuația de stare respectivă.

Rezultate și discuții

În această lucrare, GEOS este utilizată pentru calculul curbei de inversiune pentru două fluide pure: argon și CO_2. Datele substanțelor pure sînt prezentate în tabelul 2. Sînt calculate, de asemenea, curbele de inversiune pentru ecuațiile RK, SRK și PR. Pentru ecuațiile SRK și PR (dar nu pentru RK), curbele de inversiune depind de factorul acentric, ($\omega = 0$, pentru argon și $\omega = 0{,}225$ pentru CO_2). Pentru GEOS, curba de inversiune depinde de valorile parametrilor m și α_c pentru fiecare substanță.

Curbele de inversiune calculate sînt prezentate în coordonate $T_r - P_r$ și sînt comparate cu curba de inversiune Gunn—Chueh—Prausnitz, pentru argon, și cu date experimentale, pentru CO_2.

Corelația Gunn—Chueh—Prausnitz se bazează pe date volumetrice pentru argon, CO, etilenă, metan,

Tabelul 1

COEFICIENȚII A, B, C, D ȘI FUNCȚIILE DE TEMPERATURĂ PENTRU ECUAȚIILE RK, SRK și PR

Ecuația	A	B	C	D	$\beta(T_r$
RK	0,42748	$Z_c - 0{,}08664$	$-0{,}001876$	$Z_c + 0{,}04332$	$T_r^{-0,5}$
SRK	0,42748	$Z_c - 0{,}08664$	$-0{,}001876$	$Z_c + 0{,}04332$	$\left(1 + m_s\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right)^2$
PR	0,45724	$Z_c - 0{,}0778$	$-0{,}012106$	$Z_c + 0{,}0778$	$\left(1 + m_p\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right)^2$

$m_s = 0{,}48 + 1{,}574\ \omega - 0{,}176\ \omega^2$

$m_p = 0{,}37464 + 1{,}54226\ \omega - 0{,}26992\ \omega^2$

Tabelul 2

DATE PENTRU SUBSTANȚE PURE [11]

Substanța	T_f, K	T_c, K	P_c, atm	V_c, cm³/mol	Z_c	ω	α_c*
Argon	87,3	150,9	48,34	74,6	0,291	0	5,739
CO_2	194,7	304,2	72,8	94,0	0,225	0,225	5,976

* αc Riedel

azot şi xenon şi a fost determinată prin regresie pe 89 puncte de inversiune experimentale.

Ecuaţia este [7]:

$$P_r = -36{,}275 + 71{,}598 T_r - 41{,}567 T_r^2 + 11{,}826 T_r^3 - 1{,}6721 T_r^4 + 0{,}091167 T_r^5 \quad (10)$$

Un prim calcul pentru argon a fost efectuat cu $\alpha_c = 5{,}739$, evaluat din ec. (5), şi $m = 0{,}2$, valori utilizate şi pentru calculul echilibrului lichid-vapori [8].

Curba obţinută este prezentată în figura 1 ($GEOS_0$). Tot în figura 1 este trasată şi curba experimentală Gunn—Chueh—Prausnitz. Partea de joasă temperatură şi maximul curbei calculate reproduc foarte bine curba experimentală. Pentru $T_r > 3$, însă, concordanţa este nesatisfăcătoare, curba calculată intersectînd axa la $T_r = 8{,}2$.

Pentru a reproduce bine întreaga curbă de inversiune experimentală a fost necesar un alt mod de estimare a parametrilor m şi α_c, şi anume au fost estimaţi prin minimizarea expresiei:

$$S_a(\alpha_c, m) = \sum \left(\frac{T_r^{ex} - T_r^c}{T_r^{ex}} \right)^2 \quad (11)$$

cu T_r^{ex} —temperatura redusă, experimentală şi T_r^c — temperatura redusă, calculată cu ec. (9). Procedura a fost următoarea: de pe curba de inversiune Gunn—Chueh—Prausnitz a fost preluat un număr de puncte (T_r^{ex}, P_r^{ex}) considerate experimentale, astfel încît tot domeniul să fie acoperit. Pentru fiecare pereche (T_r^{ex}, P_r^{ex}) s-a rezolvat ec. (1), obţinîndu-se o valoare V_r. Această valoare V_r s-a introdus în ec. (9), rezultînd T_r^c.

Procedura se repetă, ajustînd la fiecare iteraţie valorile parametrilor m şi α_c pînă cînd S_a are valoare minimă. Pentru optimizare s-a utilizat un algoritm de tip Rosenbrok. Optimizarea s-a făcut pe 31 puncte experimentale. Valorile parametrilor m şi α_c sînt prezentate în tabelul 3. Erorile relative în temperatura redusă ε_T şi în presiunea redusă, ε_p sînt prezentate în tabelul 4. Curba de inversiune cu parametrii m şi α_c optimizaţi este prezentată în figura 1 ($GEOS_1$). Se observă concordanţa mai bună cu corelaţia Gunn-Chueh-Prausnitz pe întregul domeniu.

În tabelul 4 sînt prezentate şi erorile în T_r şi în P_r obţinute cu ecuaţiile RK, SRK, PR. Erorile au fost obţinute folosind următoarea procedură:

Tabelul 3

VALORILE PARAMETRILOR m şI α_c OPTIMIZAŢI

Substanţa	m	α_c
Argon	0,577	7,076
CO_2	0,678	8,487

pentru perechea (T_r^{ex}, P_r^{ex}) s-a calculat V_r cu ecuaţia de stare respectivă. Cu această valoare V_r s-a rezolvat ec. (8), obţinîndu-se T_r^c. Cu V_r, şi T_r^c din ecuaţia de stare utilizată rezultă P_r^c.

Curbele de inversiune calculate cu ecuaţiile RK, SRK şi PR sînt trasate în figura 2 împreună cu curba experimentală.

Utilizînd GEOS, a fost calculată şi curba de inversiune pentru CO_2. Pentru comparaţie s-au folosit datele experimentale ale lui Price [9] şi Din [10].

Utilizînd parametrii m şi α_c optimizaţi cu ec. (11) s-au obţinut rezultatele prezentate în tabelul 5, sub forma erorilor relative în T_r şi P_r. Parametrii m şi α_c sînt prezentaţi în tabelul 3. În figura 3 este prezentată curba de inversiune $GEOS_1$ calculată cu aceşti parametri.

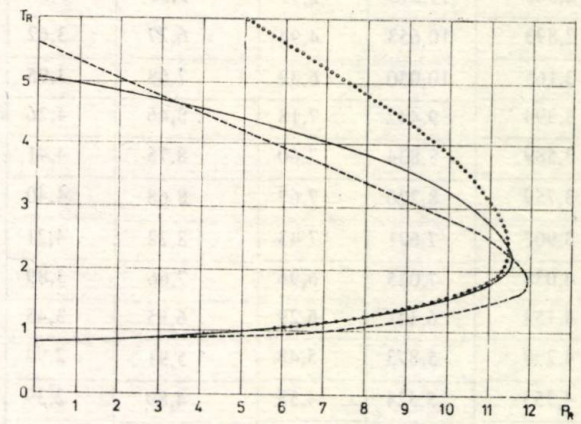


Fig. 1. Curbele de inversiune Joule-Thomson, calculate cu GEOS, pentru argon:
o—o $GEOS_0$; — — $GEOS_1$; — corelaţia Gunn-Chueh Prausnitz

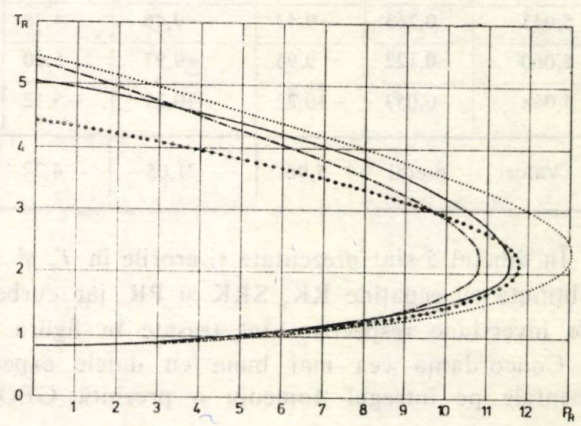


Fig. 2. Curbele de inversiune Joule-Thomson, calculate cu ecuaţiile SRK, PR şi RK, pentru argon:
o—o SRK; .... PR; . — . — . RK; —corelaţia Gunn-Chueh-Prausnitz.

Tabelul 4

ERORILE RELATIVE ÎN *Tr* ŞI *Pr* PENTRU CURBELE DE INVERSIUNE CALCULATE CU ECUAŢIILE GEOS, RK, SRK ŞI PR, PENTRU ARGON

		GEOS$_1$		RK		SRK		PR	
T_r^{GCP}	P_r^{GCP}	ε_T, %	ε_P, %	ε_T, %	ε_P, %	ε_T, %	ε_P, %	ε_T, %	ε_P, %
0,851	1,000	−7,56	−287,22	−18,27	−390,50	−19,74	−404,20	−19,74	−439,1
0,968	3,417	−13,34	−123,32	−10,60	−68,29	−10,95	−70,26	−13,84	−93,71
1,208	7,084	−13,40	−48,96	−1,29	−4,12	−3,39	−10,94	−8,28	−27,57
1,411	9,100	−9,93	−25,66	2,38	5,75	−1,42	−3,60	−6,87	−17,54
1,589	10,251	−6,93	−14,82	3,88	8,01	−1,13	−2,39	−6,86	−14,95
1,747	10,91	−4,61	−8,73	4,42	8,23	−1,20	−2,32	−7,21	−14,14
1,892	11,271	−2,83	−4,91	4,47	7,72	−1,37	−2,47	−7,72	−13,94
2,024	11,448	−1,42	−2,31	4,34	7,07	−1,48	−2,47	−8,10	−13,78
2,147	11,507	−0,27	−0,42	4,13	6,41	−1,44	−2,32	−8,43	−13,61
2,261	11,492	0,69	1,03	3,94	5,88	−1,28	−1,99	−8,62	−13,32
2,378	11,427	1,64	2,34	3,79	5,47	−0,97	−1,42	−8,66	−12,85
2,563	11,213	2,91	3,95	3,57	4,89	−0,23	−0,35	−8,54	−12,04
2,893	10,653	4,94	6,27	3,62	4,63	1,79	2,33	−7,57	−9,92
3,165	10,050	6,32	7,68	3,95	4,83	3,89	4,79	−6,35	−7,93
3,394	9,442	7,18	8,46	4,26	5,04	5,71	6,82	−5,27	−6,34
3,589	8,834	7,60	8,75	4,41	5,10	7,21	8,36	−4,43	−5,20
3,759	8,226	7,67	8,68	4,40	5,00	8,38	9,54	−3,83	−4,41
3,907	7,621	7,43	8,28	4,21	4,70	9,29	10,39	−3,48	−3,95
4,038	7,025	6,96	7,66	3,89	4,29	9,98	11,02	−3,32	−3,71
4,154	6,441	6,29	6,85	3,45	3,76	10,49	11,46	−3,32	−3,66
4,258	5,873	5,48	5,91	2,93	3,17	10,89	11,76	−3,45	−3,74
4,353	5,324	4,58	4,89	2,39	2,55	11,21	12,00	−3,61	−3,91
4,438	4,795	3,56	3,78	1,78	1,89	11,45	12,14	−3,87	−4,15
4,515	4,289	2,49	2,62	1,15	1,21	11,61	12,22	−4,78	−4,43
4,711	2,905	−0,92	−0,95	−0,71	−0,74	11,87	12,29	−5,20	−5,40
4,841	1,904	−3,83	−3,94	−2,21	−2,26	11,94	12,18	−6,07	−6,35
4,951	1,028	−6,69	−6,77	−3,56	−3,60	11,98	12,06	−6,91	−7,00
4,989	0,709	−7,82	−7,88	−4,08	−4,11	11,97	11,98	−7,23	−7,33
5,043	0,263	−9,43	−9,46	−4,78	−4,79	11,96	12,17	−7,69	−7,60
5,060	0,122	−9,95	−9,97	−5,00	−5,02	11,96	12,29	−7,83	−7,38
5,068	0,053	−10,22	−10,23	−5,12	−5,13	11,96	11,32	−7,89	−7,55
Valori	medii	5,96	21,05	4,22	19,17	7,42	22,64	6,91	25,70

În tabelul 5 sînt prezentate şi erorile în T_r şi P_r obţinute cu ecuaţiile RK, SRK şi PR, iar curbele de inversiune respective sînt trasate în figura 3.

Concordanţa cea mai bună cu datele experimentale pe întregul domeniu o prezintă GEOS.

Concluzii

Ecuaţia cubică generală de stare, GEOS, cu o funcţie de temperatură $\beta(T_r) = T_r^{-m}$, ec. (4), şi doi parametri optimizaţi, m şi α_c, conduce la o bună predicţie pentru curba de inversiune Joule-Thomson. GEOS şi ecuaţia sa corespondentă pentru curba de inversiune oferă un mod simplu de implementare şi comparare pentru alte ecuaţii cubice de stare din literatură, în calculul curbei de inversiune Joule-Thomson.

Tabelul 5

ERORILE RELATIVE ÎN T_r ŞI P_r PENTRU CURBELE DE INVERSIUNE CALCULATE CU ECUAŢIILE GEOS, RK, SRK ŞI PR PENTRU CO_2. DATE EXPERIMENTALE [9,10].

T_r^{ex}	P_r^{ex}	$GEOS_1$		RK		SRK		PR	
		ε_T, %	ε_P, %	ε_T, %	ε_P, %	ε_T, %	ε_P, %	ε_T, %	ε_P, %
0,92	3,35	−2,35	−36,84	−2,37	−17,39	−8,38	−73,55	−10,43	−99,22
1,08	6,70	−7,28	−42,43	7,11	27,48	−4,63	−20,32	−8,79	−40,40
1,25	8,75	−8,74	−30,87	8,74	25,06	−5,84	−18,04	−10,88	−34,83
1,43	10,63	−4,79	−12,45	11,78	27,48	−3,15	−7,72	−8,60	−21,50
1,62	11,45	−2,46	−5,18	10,49	21,18	−3,21	−6,57	−8,88	−18,58
1,77	11,95	0,14	0,27	10,15	18,73	−1,64	−3,18	−7,57	−14,17
1,92	12,20	2,42	4,14	9,46	16,19	−0,10	−0,18	−6,09	−10,48
2,06	12,10	3,67	5,85	7,77	12,53	0,92	1,43	−5,39	−8,49
2,18	12,05	5,06	7,68	7,02	10,84	2,48	3,66	−3,89	−5,95
2,37	11,90	7,21	10,27	6,27	9,10	5,27	7,37	−1,35	−1,92
2,55	11,65	8,99	12,19	5,71	7,90	7,96	10,65	1,17	1,58
2,88	9,2	5,03	6,24	−4,08	−5,15	8,78	10,61	0,76	0,89
3,18	6,15	−4,01	−4,62	−16,90	−19,60	8,93	10,00	−0,72	−0,86
3,55	5,01	−2,99	−3,29	−15,34	−16,95	15,09	16,25	5,29	5,71
3,87	3,92	−2,79	−2,99	−13,81	−14,78	19,79	20,71	9,87	10,40
4,18	2,50	−5,16	−5,37	−13,84	−14,39	23,44	24,00	13,30	13,68
Valori medii		4,57	11,92	9,43	16,55	7,47	14,64	6,43	18,04

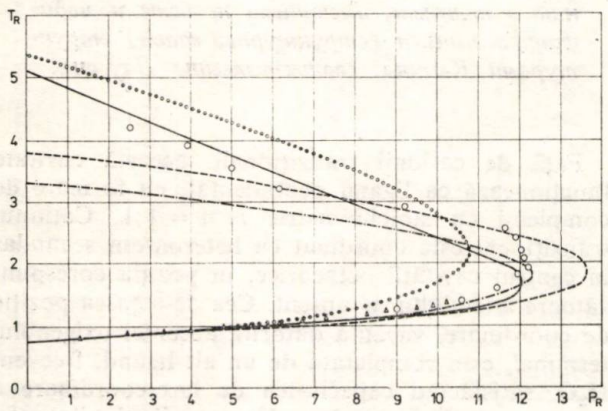


Fig. 3. Curbele de inversiune Joule-Thomson, calculate cu ecuaţiile GEOS, SRK, PR şi RK, pentru CO_2:
—$GEOS_1$; — . — . SRK; — — PR; o—o RK; O — date experimentale [10—11].

Lista simbolurilor

a, b, c, d — coeficienţii GEOS
H — entalpie
m — parametru GEOS
P — presiune
R — constanta generală a gazelor
T — temperatură
V — volum molar
Z — factor de compresibilitate

Litere greceşti

α_c — criteriul lui Riedel
ε — eroarea relativă
ω — factor acentric

Indici inferiori

c — proprietăţi critice
r — proprietăţi reduse
f — fierbere

Indici superiori

ex — valori experimentale
c — valori calculate

Bibliografie

1. PORTER, A. W., Philos. Mag., 6, 1906, p. 554.
2. MILLER, D. G., Ind. Eng. Chem. Fundam., 9, 1970, p. 585.
3. JURIS, K. şi WENZEL, L. A., A.I.Ch.E.J., 18, 1972, p. 684.
4. DILAY, G. W. şi HAIDEMANN, R. A., Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 1986, p. 152.
5. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, 1986, p. 303; 37, 1986, p. 951; 38, 1987, p. 975.
6. RIEDEL' L., Chem. Ing. Techn., 26, 1954, p. 83.
7. GUNN, R. D., CHUEH, P. L. şi PRAUSNITZ, J. M., Cryogenics, 6, 1966, p. 324.
8. GEANĂ, D., FEROIU, V. şi LANDAUER, O., Rev. Roumaine Chim. 32, 1987, p. 863.
9. PRICE, D., Chem. Eng. Data Ser., 1, 1956, p. 83.
10. DIN, F., Thermodynamic „Function of Gases", Butterworths, 1961, London.
11. REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. şi SHERWOOD, T. K., „The Properties of Gases and Liquids". Mc Graw-Hill, New York, 1977.

Intrat în redacţie: 17.V.1989

GHEORGHE MARCU
ADRIAN PĂTRUŢ
ALEXANDRU BOTAR

Heteropolianioni transportori de dioxigen

II. Structura heteropolianionilor (1)

C.Z.: 541.6:66.012.2

În cadrul investigaţiilor structurale, s-au înregistrat spectrele de absorbţie vibraţională ale heteropolianionilor anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv, Dawson modificată, cu formula cadru $XZM_mM'_{11-n}O_{39}^{5-(6-)}$, *respectiv,* $P_2ZMnM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M,M' = W^{VI}$, Mo^{VI}). *Spectrele IR evidenţiază natura heteroatomului primar X, simetria şi coeziunea grupului primar (grupurilor primare)* XO_4 *şi a edificiului structural, comparativ cu structurile Keggin, respectiv Dawson, complete, lacunare şi modificate (cu apă de constituţie).*

During the structural investigations, vibrational spectra of anhydrous heteropolyanions with modified Keggin and Dawson structure respectively, of formula $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$ *and* $P_2ZMnM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ *respectively* ($X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M,M' = W^{VI}$, Mo^{VI}), *have been recorded. The IR spectra reveal the nature of the primary hetereatom* X, *the symmetry and cohesion of the primary group (s)* XO_4, *as well as of the structural edifice, as compared to the complete, lacunary and modified (with constitutional water) Keggin and Dawson structures.*

В рамках структурных исследований сняты колебательные спектры поглощения безводных гетерополианионов, имеющих модифицированную структуру Кеггина, соответственно Даусона описываемую формулами $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, *соответственно* $P_2ZMnM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X=P^{V}$, Si^{IV}; $Z=Co^{II}$, Mn^{II}; $M,M'=W^{VI}$, Mo^{VI}). *При помощи ИК спектров выявляется природа первичного гетероатома X, симмерия и когезия первичной группы (первичных групп)* XO_4 *и структурного сооружения, по сравнению с полными, имеющими пробелы и модифицированными (структурной водой) структурами Кеггина, соответственно Даусона.*

I. Heteropolianioni cu heteroatomi în poziţii neechivalente

Anumiţi HPA pot funcţiona ca liganzi multidentaţi faţă de cationi metalici, cu formare de complecşi, potrivit unei reacţii generale de tipul:

$$mZ + n(\mathrm{HPA}_{\mathrm{11gand}}) \rightleftharpoons Zm(\mathrm{HPA}_{\mathrm{11gand}})_n \qquad (1)$$

(s-au neglijat sarcinile electrice ale speciilor ionice).

Produsul de reacţie este, la rîndul său, un HPA, care conţine heteroatomi în poziţii neechivalente (primari şi secundari).

Cei mai cunoscuţi liganzi sînt HPA Keggin, respectiv Dawson monolacunari nesaturaţi, cu formula-cadru $XM_{11}O_{39}^{b-}$ şi $X_2M_{17}O_{61}^{c-}$, care provin formal din HPA Keggin, respectiv Dawson completi saturaţi, prin îndepărtarea unei unităţi MO^{x+}, adică a unui adend M şi oxigenului său terminal. HPA Keggin şi Dawson lacunari, cu defect de structură, conţin în edificiul structural o cavitate delimitată de cinci atomi de oxigen.

Faţă de cationii tranziţionali, această cavitate funcţionează ca ligand pentadentat, cu formare de complecşi cu stoichiometrie $m:n = 1:1$. Cationul tranziţional este coordinat ca heteroatom secundar în centrul cavităţii octaedrice, în poziţia corespunzătoare adendului M absent. Cea de-a şasea poziţie de coordinare, vacantă datorită absenţei oxigenului terminal, este completată de un alt ligand, frecvent H_2O, satisfăcînd capacitatea de hexacoordinare a heteroatomului secundar. Heteropolianionii astfel formaţi au o structură care a fost denumită Keggin modificată (fig. 1), respectiv Dawson modificată.

Cationii lantanidelor şi actinidelor au capacitate de octacoordinare şi sînt prea voluminoşi pentru a pătrunde în cavitatea HPA Keggin sau Dawson lacunari. Ei formează cu HPA respectivi complecşi cu stoichiometrie $m:n = 1:2$. Cationul este coordinat ca heteroatom secundar în exterior, în centrul unei antiprisme pătrate, delimitată de opt atomi de oxigen aparţinînd la doi HPA lacunari, care funcţionează fiecare ca ligand tetradentat (oxigenul care aparţine şi grupului primar XO_4 nu participă la coordinare).

Prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. ADRIAN PĂTRUŢ şi dr. chim. ALEXANDRU BOTAR, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

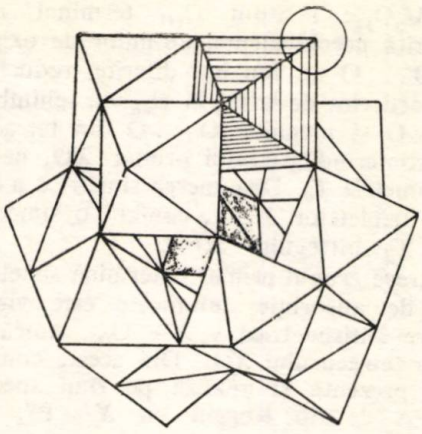


Fig. 1. Structura Keggin modificată a HPA $XZM_{11}O_{39}\cdot(H_2O)^{u-}$ (Tetraedrul primar XO_4 este colorat în negru. Octaedrul $ZO_6(H_2O)$, care conţine în centru heteroatomul secundar Z, este haşurat. Molecula de apă de coordinare este încercuită).

Primii HPA „complecşi" 1:1 au fost sintetizaţi în anul 1956 de Baker şi McCutcheon [1], dar caracterizaţi şi formulaţi corect abia în 1966, ca şi complecşi ai Co^{2+} cu HPA Keggin lacunari $Co^{II}W_{11}O_{39}^{10-}$ şi $Co^{III}W_{11}O_{38}^{9-}$, cu formulele $Co^{II}Co^{II}W_{11}O_{39}(H_2O)^{8-}$, respectiv $Co^{III}Co^{II}W_{11}O_{39}\cdot(H_2O)^{7-}$ [2]. Malik şi Weakley au extins aceste studii asupra HPA Dawson lacunari, obţinînd şi caracterizînd complecşi 1:1 ai acestora cu cationi tranziţionali [3, 4].

Primii complecşi 1:2 ai cationilor lantanidelor şi actinidelor cu HPA Keggin, respectiv Dawson lacunari au fost sintetizaţi de Peacock şi Weakley [5].

Cercetări ulterioare au arătat că şi alţi HPA lacunari, de obicei multivacanţi, ca, de exemplu $PW_9O_{34}^{9-}$, $P_2W_{19}O_{69}^{14-}$, $Sb_9W_{21}O_{86}^{19-}$ sau $As_4W_{40}O_{140}^{28-}$, pot forma, cu cationi metalici, complecşi cu diferite stoichiometrii [6].

Denumirile folosite de diverşi autori pentru complecşii ca atare ai cationilor metalici cu HPA ca liganzi sînt, în general, mai puţin adecvate.

Astfel, denumirea de HPA cu doi atomi centrali nu este recomandată, deoarece heteroatomii primari şi secundari nu pot fi în acelaşi timp centrali, nici din punctul de vedere al poziţiei şi nici al importanţei în cadrul polianionului. De exemplu, în HPA $U(PW_{11}O_{39})_2^{10-}$, atomul de uraniu (IV) este central ca poziţie, în timp ce atomii de fosfor (V) pot fi consideraţi centrali, cu sens de esenţiali, ca importanţă în edificiul structural, deoarece substituţia lor presupune degradarea acestuia.

Denumirea de triHPA nu diferenţiază heteroatomii propriu-zişi de adenzi şi, în plus, se limitează la HPA cu adenzi identici.

Denumirea de HPA cu doi heteroatomi nu distinge HPA simpli cu doi heteroatomi primari de cei complecşi cu un heteroatom primar şi altul secundar.

Denumiri ca HPA cu două heteroelemente sau HPA cu doi heteroatomi diferiţi nu se pot aplica cazurilor în care acelaşi element, adesea chiar aceeaşi specie ionică, joacă rolul de heteroatom primar şi secundar, ca, de exemplu, în HPA $Co^{II}Co^{II}W_{11}O_{39}(H_2O)^{8-}$.

Se consideră că denumirea de HPA cu heteroatomi în poziţii neechivalente, care diferenţiază fără echivoc heteroatomii primari de cei secundari, exprimă corespunzător caracteristica definitorie a complecşilor analizaţi. Se admite şi denumirea simplificată de HPA „complecşi", evident improprie, deoarece HPA ca atare constituie combinaţii complexe, denumirea tradiţională a compuşilor de coordinare. Totuşi, denumiri pleonastice, ca HPA „ligand" sau HPA „complex", evidenţiază sugestiv rolul HPA reactant, respectiv al HPA produs de reacţie, în procese de formare de tipul celor descrise de ecuaţia (1).

HPA transportori de dioxigen, care fac obiectul acestei lucrări şi a căror sinteză a fost prezentată în prima parte, sînt complecşi 1:1 ai Co^{2+} şi Mn^{2+} cu HPA Keggin, respectiv Dawson lacunari, anhidrificaţi ulterior prin eliminarea moleculei de apă de constituţie, în vederea creării unei poziţii de coordinare libere în edificiul structural.

II. Rezultate şi discuţii

HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, cu formula cadru $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, respectiv $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ (X = P^V, Si^{IV}; Z = Co^{II}, Mn^{II}; M,M' = W^{VI}, Mo^{VI}) au fost sintetizaţi în etape succesive, ilustrate foarte schematic de ecuaţiile (2) şi (3):

$$12WO_4^{2-} + HPO_4^{2-}\ (SiO_3^{2-}) \longrightarrow \underset{\text{Keggin complet}}{XW_{12}O_{40}^{3-(4-)}} \xrightarrow[-WO^{4+}]{} \longrightarrow \underset{\text{Keggin lacunar}}{XW_{11}O_{39}^{7-(8-)}} \xrightarrow{+Z_{aq}^{(z+)}} \underset{\substack{\text{Keggin modificat}\\ \text{(cu apă de}\\ \text{constituţie)}}}{XZW_{11}O_{39}(H_2O)^{5-(6-)}} \longrightarrow \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\substack{\text{Keggin modificat}\\ \text{(anhidru)}}}{XZW_{11}O_{39}^{5-(6-)}} \quad (2)$$

$$18\ WO_4^{2-} + 2HPO_3^{2-} \longrightarrow \underset{\text{Dawson complet}}{P_2W_{18}O_{62}^{6-}} \xrightarrow[-WO^{4+}]{} \longrightarrow \underset{\text{Dawson lacunar}}{P_2W_{17}O_{61}^{10-}} \xrightarrow{+Z_{aq}^{(z+)}} \underset{\substack{\text{Dawson modificat}\\ \text{(cu apă de}\\ \text{constituţie)}}}{P_2ZW_{17}O_{61}(H_2O)^{8-}} \xrightarrow[-H_2O]{} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Dawson modificat}\\ \text{(anhidru)}}}{P_2ZW_{17}O_{61}^{8-}} \quad (3)$$

(pentru simplitate s-a ales cazul cu adenzi identici $M = M' = W^{VI}$).

Spectrele de absorbţie vibraţională şi de absorbţie electronică oferă informaţii importante despre structura, coeziunea şi simetria edificiului polianionic.

Pentru a oferi o imagine sugestivă în acest sens, spectrele de absorbţie şi structura HPA anhidri sintetizaţi vor fi prezentate şi analizate comparativ cu cele ale HPA intermediari. În anumite cazuri, se va specifica şi izomerul, cu menţiunea că sintezele au fost conduse întotdeauna spre izomerul cel mai stabil.

Spectre de absorbţie vibraţională

S-au înregistrat spectrele de absorbţie în IR ale HPA cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, cu apă de constituţie (cu cation exterior K^+) şi anhidri (cu cation exterior R_4N^+), în domeniul 400—1 200 cm^{-1}. Proba a fost pregătită prin tehnica pastilării în KBr. S-a lucrat cu un spectrofotometru „UR 10" (Carl Zeiss Jena, R.D.G.).

1. *Spectre de vibraţie ale HPA de tip Keggin*

Enumerarea vibraţiilor legăturilor din HPA cu structură Keggin completă α-$XM_{12}O_{40}^{a-}$ conduce la reprezentarea [7]:

$$\delta = 9A_1 \text{ (Raman)} + 4A_2 \text{ (inactive)} + 13E \text{ (inactive)} + 12F_1 \text{ (inactive)} + 22F_2 \text{ (IR şi Raman)}. \quad (4)$$

Astfel, din punct de vedere teoretic, spectrul de absorbţie în IR al unui HPA Keggin cuprinde 22 benzi caracteristice. Practic, însă, spectrele înregistrate nu conţin toate aceste benzi, datorită intensităţii reduse a unora şi suprapunerii celor apropiate. Adesea, benzilor caracteristice li se adaugă altele suplimentare, specifice cationului exterior, apei de reţea sau unor efecte de reţea.

HPA cu structură Keggin completă α-$XM_{12}O_{40}^{a-}$ prezintă o simetrie generală T_d, datorită poziţiei centrale a grupului primar tetraedric XO_4, înconjurat simetric de 12 octaedre MO_6, aranjate în 4 grupuri M_3O_{13}, formate din cîte 3 octaedre cu muchii comune (fig. 2).

Fiecare octaedru MO_6 conţine 4 tipuri de atomi de oxigen: 1 atom $O_{(1)}$ comun la tetraedrul XO_4 şi la 3 octaedre MO_6; 2 atomi $O_{(2)}$ comuni la 2 octaedre MO_6 din grupuri M_3O_{13} diferite; 2 atomi $O_{(3)}$ comuni la 2 octaedre MO_6 acelaşi grup M_3O_{13}; 1 atom $O_{(4)}$ terminal necomun.

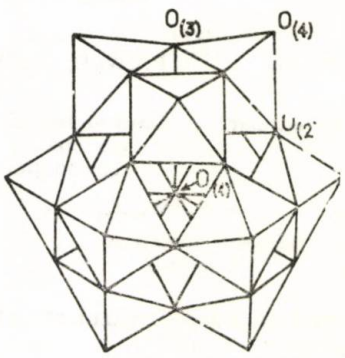


Fig. 2. Structura Keggin completă a HPA α-$XM_{12}O_{40}^{n-}$. (Heteroatomul X şi adenzii M, aflaţi în interiorul structurii, nu sînt vizibili din exterior. Cele patru tipuri de atomi de oxigen sînt notate cu $O_{(1)}$, $O_{(2)}$, $O_{(3)}$ şi $O_{(4)}$).

Datorită neechivalenţei atomilor de oxigen, muchiile O . . . O au lungimi diferite, reducînd simetria octaedrelor de la O_h la D_{4h}. În schimb, distanţele X — O şi muchiile O . . . O din tetraedru sînt egale, conferind grupului primar XO_4 nedistorsionat o simetrie T_d. Dispunerea simetrică a adenzilor M şi a tripletelor M_3O_{13} conferă o simetrie tetraedrică T_d întregului HPA.

Deoarece grupul primar determină simetria HPA, banda de absorbţie definitorie este vibraţia de întindere antisimetrică $\nu_{as}X - O_{(1)}$, adică vibraţia $\nu_3(F_2)$ a tetraedrului XO_4. Din aceste considerente, se vor prezenta şi analiza pe rînd spectrele IR ale HPA de tip Keggin cu $X = P^V$, respectiv $X = Si^{IV}$.

a. HPA de tip Keggin cu $X = P^V$.

Principalele benzi şi frecvenţele de vibraţie ale HPA studiaţi cu structură de tip Keggin cu heteroatom primar P^V sînt prezentate în tabelul 1. Cazul cu adenzi amestecaţi ($M \neq M'$) nu oferă informaţii suplimentare semnificative şi nu este prezentat.

Structura de referinţă este cea a HPA Keggin complet α-$PW_{12}O_{40}^{3-}$. Banda de vibraţie intensă $\nu_{as}P—O_{(1)}$, definitorie pentru un anion cu heteroatom primar P^V, apare la 1 080 cm^{-1}.

Îndepărtarea unei unităţi WO^{4+}, care conduce la HPA lacunar cu defect de structură α-$PW_{11}O_{39}^{7-}$ determină reducerea simetriei grupului primar PO_4 şi a simetriei generale de la T_d la C_s. Deoarece vibraţiile grupului primar PO_4 sînt separate de celelalte vibraţii ale anionului, scăderea de simetrie prin scurtarea uneia din legăturile $P—O_{(1)}$ determină creşterea degenerescenţei şi scindarea benzii $\nu_{as}P—O_{(1)}$ în două componente (1 085 şi 1 040 cm^{-1}). Valoarea scindării benzii $\nu_{as}P—O_{(1)}$ este o măsură directă a abaterii de la simetria Keggin completă [9] (tabelul 2).

De asemenea, scăderea de simetrie a anionului determină creşterea degenerescenţei şi scindarea benzilor de întindere antisimetrică în care sînt implicaţi atomi de oxigen comuni $O_{(2)}$ şi $O_{(3)}$, adică $\nu_{as}W—O_{(2)}—W$ şi $\nu_{as}W—O_{(3)}—W$, ceea ce exprimă deschiderea unghiurilor şi slăbirea punţilor W—O—W datorită cavităţii din edificiul structural. Reducerea coeziunii anionului, prin scăderea constantelor forţelor de valenţă, determină scăderea frecvenţei benzilor caracteristice (în cazul benzilor scindate se alege frecvenţa medie).

Coordinarea cationului metalic $Z^{(z+)}$ ($Z = Co^{II}$, Mn^{II}) ca heteroatom secundar în centrul cavităţii $O_{(1)}O_{(2)}O_{(2)}O_{(3)}O_{(3)}$ şi completarea poziţiei de coordinare terminale cu o moleculă de H_2O conduce la un HPA „complex" cu apă de constituţie α-$PZW_{11}O_{39}(H_2O)^{5-}$. Prezenţa heteroatomului secundar Z restabileşte mai mult sau mai puţin simetria tetraedrică a grupului primar PO_4 şi a întregului anion. Interacţiunea orbitalilor d ai heteroatomului secundar Z cu orbitalul populat al atomului $O_{(1)}$ determină o creştere a lungimii legăturii $P—O_{(1)}$ afectate, cu atît mai pronunţată cu cît interacţiunea $Z—O_{(1)}$ este mai puternică. În cazurile studiate, interacţiunea $Z—O_{(1)}$ nu este suficientă

Tabelul 1

BENZI CARACTERISTICE ŞI FRECVENŢE DE VIBRAŢIE ALE HPA CU STRUCTURĂ DE TIP KEGGIN CU $X = P^V$

Bandă de vibraţie caracteristică *	Frecvenţă de vibraţie ** $\bar{\nu}$, cm^{-1}					
	* $\alpha - PW_{12}O_{40}^{3-}$	* $\alpha - PW_{11}O_{39}^{7-}$	$\alpha - PZW_{11}O_{39}(H_2O)^{5-}$		$\alpha - PZW_{11}O_{39}^{5-}$	
			$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$	$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$
ν_{as} P—$O_{(1)}$	1 080	1 085 1 040	1 080 1 060	1 085 1 058	1 080 1 056	1 084 1 052
ν_{as} W—$O_{(4)}$	985	950	965	960	960	960
ν_{as} W—$O_{(2)}$—W	887	900 860	885	885	885	880
ν_{as} W—$O_{(3)}$—W	807	810 725	810 760	810 745	810 755	810 745
δ $O_{(1)}$—P—$O_{(1)}$	598	590	595	595	595	595
δ W—$O_{(3)}$—W	525	510	520	515	520	515

* După [8].

** Frecvenţa de vibraţie este exprimată prin numărul de undă $\bar{\nu} = \nu c^{-1}$

Tabelul 2

VALOAREA SCINDĂRII BENZII ν_{as}P—$O_{(1)}$ LA HPA CU STRUCTURĂ DE TIP KEGGIN CU $X = P^V$

HPA	* $\alpha - PW_{12}O_{40}^{3-}$	* $\alpha - PW_{11}O_{39}^{7-}$	$\alpha - PZW_{11}O_{39}(H_2O)^{5-}$		$\alpha - PZW_{11}O_{39}^{5-}$	
			$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$	$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$
Scindarea benzii ν_{as} P—$O_{(1)}$ $\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	0	45	20	27	24	32

* După [8].

pentru a restabili integral simetria tetraedrică, exprimată de scindarea benzii ν_{as}P—$O_{(1)}$ ($\Delta\bar{\nu} = 20$ cm^{-1} pentru $Z = Co^{II}$, respectiv $\Delta\bar{\nu} = 27$ cm^{-1} pentru $Z = Mn^{II}$). Creşterea frecvenţei vibraţiilor de întindere ν_{as}W—$O_{(4)}$, ν_{as}W—$O_{(2)}$—W şi ν_{as}W—$O_{(3)}$—W, la valori intermediare între HPA Keggin complet şi lacunar corespondenţi, exprimă creşterea constantelor forţelor de valenţă şi, implicit, a coeziunii edificiului structural.

Eliminarea apei de constituţie transformă octaedrul distorsionat $ZO_5(H_2O)$ cu simetrie D_{4h} într-o piramidă pătrată ZO_5 cu o poziţie de coordinare liberă şi simetrie C_{4v}. Se formează pe această cale HPA anhidru α-$PZW_{11}O_{39}^{5-}$. Reducerea simetriei grupului în care este coordinat heteroatomul secundar Z determină o scădere uşoară a simetriei şi coeziunii grupului primar XO_4 şi a întregului anion. Aceasta se traduce într-o accentuare uşoară a scindării benzii ν_{as}P—$O_{(1)}$ ($\Delta\bar{\nu} = 24$ cm^{-1} pentru $Z = Co^{II}$, respectiv $\Delta\bar{\nu} = 32$ cm^{-1} pentru $Z = Mn^{II}$) şi o scădere uşoară a frecvenţei vibraţiilor de întindere faţă de HPA corespondenţi cu apă de constituţie.

b. HPA de tip Keggin cu $X = Si^{IV}$.

Principalele benzi şi frecvenţele de vibraţie ale HPA studiaţi cu structură de tip Keggin cu heteroatom primar Si^{IV} sînt prezentate în tabelul 3.

Structura de referinţă este cea a HPA Keggin complet α-$SiW_{12}O_{40}^{4-}$. Banda de vibraţie intensă ν_{as}Si—$O_{(1)}$, definitorie pentru un anion cu $X = Si^{IV}$, apare la 930 cm^{-1} .

Defectul de structură al HPA lacunar α-$SiW_{11}O_{39}^{8-}$ nu determină creşterea degenerescenţei şi interdicţiile aşteptate, astfel încît banda ν_{as} Si—$O_{(1)}$ apare la o frecvenţă mai scăzută (885 cm^{-1}), dar nescindată. Doar banda intensă ν_{as}W—$O_{(1)}$—W se scindează, datorită deschiderii punţilor adiacente cavităţii formate (componenta de la 725 cm^{-1}), în timp ce celelalte punţi rămîn nemodificate (componenta de la 797 cm^{-1}). Reducerea coeziunii anionului, datorită scăderii constantelor forţelor de valenţă, determină scăderea frecvenţei benzilor caracteristice.

În HPA cu apă de constituţie cu structură Keggin modificată α-$SiZW_{11}O_{39}(H_2O)^{6-}$ se restabilesc parţial simetria şi coeziunea grupului primar SiO_4 şi a întregului anion. În spectrele IR, aceasta se traduce prin creşterea frecvenţei benzilor de întindere la valori intermediare faţă de cele ale HPA Keggin complet şi lacunar corespondenţi.

În HPA anhidri α-$SiZW_{11}O_{39}^{6-}$, eliminarea moleculei de H_2O şi apariţia unei poziţii de coordinare libere impun o oarecare scădere a simetriei şi coeziunii grupului primar SiO_4 şi a întregului anion, care determină o reducere uşoară a frecvenţelor de vibraţie faţă de HPA corespondenţi cu apă de constituţie.

Tabelul 3

BENZI CARACTERISTICE ŞI FRECVENŢE DE VIBRAŢIE ALE HPA CU STRUCTURĂ DE TIP KEGGIN CU $X = Si^{IV}$

Bandă de vibraţie caracteristică*	Frecvenţă de vibraţie, $\bar{\nu}$, cm^{-1}					
	* $\alpha-SiW_{12}O_{40}^{4-}$	* $\alpha-SiW_{11}O_{39}^{8-}$	$\alpha-SiZW_{11}O_{39}(H_2O)^{6-}$		$\alpha-SiZW_{11}O_{39}^{6-}$	
			$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$	$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$
ν_s W—$O_{(4)}$	1 020	1 000	1 010	1 005	1 005	1 005
ν_{as} W—$O_{(4)}$	982	952	968	962	965	960
ν_{as} Si—$O_{(1)}$	930	885	910	895	905	892
ν_{as} W—$O_{(2)}$—W	885	870	880	875	875	875
ν_{as} W—$O_{(3)}$—W	790	797 725	795 755	795 745	795 745	795 745
δW—$O_{(3)}$—W+ δ$O_{(1)}$—Si—$O_{(1)}$	535	520	530	525	525	525

* După [8].

2. *Spectre de vibraţie ale HPA de tip Dawson*

HPA cu structură Dawson completă α-$X_2M_{18}O_{62}^{q-}$ sînt formaţi din două jumătăţi de anion Keggin trilacunar α-A-$XM_9O_{34}^{r-}$, unite prin 6 atomi de oxigen într-un cluster cu simetrie generală D_{3h}. HPA trilacunar α-A-$XM_9O_{34}^{r-}$ provine din HPA Keggin complet α-$XM_{12}O_{40}^{s-}$ prin îndepărtarea unui triplet de 3 octaedre MO_6 adiacente.

Spre deosebire de HPA Keggin, în HPA Dawson există două tipuri de poziţii neechivalente pentru adenzii M: 6 poziţii polare şi 12 ecuatoriale. Astfel, şi tipurile de atomi de oxigen din cele 18 octaedre MO_6 devin 6 la număr, de la $O_{(1)}$ comun la tetraedrul distorsionat XO_4 şi la 3 octaedre MO_6 pînă la $O_{(6)}$ terminal necomun.

Întrucît structurile Dawson — completă, lacunară sau modificată — sînt formate din structuri Keggin lacunare, spectrele de absorbţie în IR conţin aceleaşi benzi ca şi HPA Keggin.

Principalele benzi şi frecvenţele de vibraţie ale HPA studiaţi cu structură de tip Dawson sînt prezentate în tabelul 4. Cazul cu adenzi amestecaţi ($M \neq M'$) nu oferă date suplimentare şi nu este prezentat.

Structura de referinţă este cea a HPA Dawson complet α-$P_2W_{18}O_{62}^{6-}$. Banda de vibraţie ν_{as}P—$O_{(1)}$ a legăturilor din cele două grupuri primare PO_4 este scindată în două componente (1 090 şi 1 020 cm^{-1}). Valoarea ridicată a scindării ($\Delta\bar{\nu} = 70$ cm^{-1}), mai mare decît în HPA Keggin monolacunar corespondent ($\Delta\bar{\nu} = 45$ cm^{-1}), indică proveniența structurii Dawson din două structuri Keggin trilacunare.

HPA Dawson lacunar α_1-$P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ se obţine prin îndepărtarea unei singure unităţi polare WO^{4+} din structura completă. Deoarece, din motive încă insuficient lămurite, lacuna afectează doar jumătate de anion, influenţa acesteia asupra coeziunii şi simetriei întregului edificiu structural este mai puţin semnificativă, iar modificările spectrale mai puţin importante.

Prezenţa unui defect suplimentar de structură impune şi scindarea suplimentară a benzii ν_{as}P—$O_{1)}$,

Tabelul 4

BENZI CARACTERISTICE ŞI FRECVENŢE DE VIBRAŢIE ALE HPA CU STRUCTURĂ DE TIP DAWSON

Bandă de vibraţie caracteristică*	Frecvenţă de vibraţie, $\bar{\upsilon}$, cm^{-1}					
	* $\alpha-P_2W_{18}O_{62}^{6-}$	* $\alpha_1-P_2W_{17}O_{61}^{10-}$	$\alpha_1-P_2ZW_{17}O_{61}(H_2O)^{8-}$		$\alpha_1-P_2ZW_{17}O_{61}^{8-}$	
			$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$	$Z = Co^{II}$	$Z = Mn^{II}$
ν_{as} P—$O_{(1)}$	1 090 1 020	1 087 1 057 1 020	1 089 1 060 u 1 020	1 088 1 058 1 020	1 088 1 060 u 1 020	1 088 1 058 1 020
ν_{as} W—$O_{(6)}$	970	945 920	960 930	955 925	955 930	950 920
ν_{as} W—$O_{(2)}$—W	885	890 u	890 u	890 u	890 u	890 u
ν_{as} W—O—W	840—680	840—680	840—680	840—680	840—680	840—680
δ$O_{(1)}$—P—$O_{(1)}$	590 560	610 580	600 570	605 575	605 570	605 575
δ W—O—W	525 480	530 500 u 480	525 500 u 480	530 500 u 480	525 500 u 480	530 500 u 480

* După [10].

care devine triplă (1 087, 1 057 şi 1 020 cm^{-1}). Se observă, de asemenea, scindarea benzii $\nu_{as}W—O_{(6)}$ şi deplasări foarte slabe ale frecvenţei benzilor de întindere, care sugerează o uşoară reducere a coeziunii anionului.

Coordinarea cationului metalic $Z^{(z+)}$ în poziţie polară ca heteroatom secundar şi completarea poziţiei terminale libere cu o moleculă de H_2O conduce la HPA „complex" cu apă de constituţie cu structură Dawson modificată α_1-$P_2ZW_{17}O_{61}\cdot(H_2O)^{8-}$. Se observă o tendinţă uşoară de refacere a simetriei oricum distorsionate a grupului primar PO_4 din jumătatea de anion afectată, prin atenuarea componentei de la 1 060 cm^{-1} a benzii $\nu_{as}P—O_{(1)}$ (pentru $Z = Mn^{II}$) sau reducerea sa la un număr (pentru $Z = Co^{II}$).
Modificările frecvenţelor de vibraţie sînt puţin semnificative.

Diferenţele dintre spectrele IR ale HPA anhidri α_1-$P_2ZW_{17}O_{61}^{8-}$ şi cele ale HPA corespondenţi cu apă de constituţie sînt aproape neobservabile, demonstrînd că eliminarea moleculei de H_2O din octaedrul $ZO_5(H_2O)$ şi apariţia unei poziţii de coordinare libere au influenţă minimă asupra simetriei şi coeziunii întregului anion.

III. Concluzii

În cadrul studiilor structurale, s-au înregistrat şi interpretat spectrele de absorbţie vibraţională ale HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, comparativ cu cele ale HPA cu structuri corespondente complete, lacunare sau modificate (cu apă de constituţie).

Banda de vibraţie definitorie $\nu_{as}X—O_{(1)}$ evidenţiază natura heteroatomului primar X. Scindarea benzii (în cazul $X = P^V$), respectiv poziţia sa în spectrul IR (în cazul $X = Si^{IV}$), oferă informaţii importante despre simetria grupului primar (grupurilor primare) XO_4 şi a întregului anion.

Aspectul şi frecvenţa de vibraţie ale celorlalte benzi caracteristice completează informaţiile asupra simetriei şi coeziunii edificiului structural.

Bibliografie

1. BAKER, L. C. W. şi McCUTCHEON, T. P.. J. Amer. Chem. Soc., 72, 1956, p. 4 503.
2. BAKER, L. C. W., BAKER, V. E. S., ERIKS, K., POPE, M. T., SHIBATA, M., ROLLINS, O. W., FANG, J. H. şi KOH, L. L., J. Amer. Chem. Soc., 88, 1966, p. 2 329.
3. MALIK, S. A. şi WEAKLEY, T. J. R., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1967, p. 1 094.
4. WEAKLEY, T. J. R. şi MALIK, S. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 2 935.
5. PEACOCK, R. D. şi WEAKLEY, T. J. R., J. Chem. Soc. A., 1971, p. 1 836.
6. POPE, M. T., „Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983.
7. WEAKLEY, T. J. R., Struct. Bonding (Berlin), 18, 1974, p. 131.
8. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C., THOUVENOT, R. şi FRANCK, R., Spectrochim. Acta, 32A, 1976, p. 587.
9. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C. şi THOUVENOT, R., J. Chem. Res (M), 1977, p. 546.
10. TOURNÉ, C., RAVEL, A. şi TOURNÉ, G., Rev. Chim. Min., 14, 1977, p. 537.

Intrat în redacţie: 23.V.1989

recenzii

O. V. POPESCU: **Electroforeza.** Seria: Tehnica la zi. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 187 pag.

Electroforeza (denumirea veche „cataforeza") este o metodă analitică şi preparativă de separare, care se bazează pe migrarea (separarea) diferenţială a diferitelor particule (specii de ioni) sau a ansamblurilor de particule încărcate electric sub acţiunea unui cîmp electric uniform aplicat din exterior. Metoda se bazează pe fenomenul fizico-chimic de interacţiune cu cîmpul magnetic şi este, probabil, cea mai veche formă de analiză prin migrare diferenţială (F. Reiss, 1809), care, în prezent, a devenit o tehnică obişnuită pentru analiză şi, mai cu seamă, pentru caracterizarea unor amestecuri biologice complexe de proteine (A. Tiselius, 1937).

Lucrarea este împărţită în zece capitole. După primul capitol, introductiv, în capitolul al doilea se prezintă principiile electroforezei (definiţie, clasificare, mobilitatea electroforetică, rezoluţia de separare şi alţi factori care influenţează mobilitatea electroforetică şi rezoluţia de separare). Capitolul al treilea se ocupă de electroforeza în mediu liber (metoda Tiselius) şi electroforeza celulelor în mediu liber. În cadrul acestui subcapitol se trec în revistă microelectroforeza, electroforeza în flux liber continuu, electroforeza pe coloană şi aplicaţiile electroforezei celulelor. Al patrulea capitol, mai extins, se ocupă de electroforeza în medii stabilizante. Sînt discutate, pe rînd, electroforeza pe hîrtie de filtru, în strat subţire, pe acetat de celuloză, în gel de agaroză, în gel de amidon, în gel de poliacrilamidă şi în gel mixt de agaroză şi poliacrilamidă.

În lucrare s-au introdus cîteva capitole scurte, ca: electroforeza de afinitate şi imunoelectroforeza (capitolul al cincilea şi al şaselea) ca metode specifice.

De asemenea, se prezintă separat focalizarea izoelectrică şi izotahoforeza (capitolul al şaptelea şi al nouălea), care se consideră că nu fac parte din metodele electroforetice în sens convenţional, deoarece sînt bazate pe atingerea unei stări de echilibru sub acţiunea unui cîmp electric. În capitolele al optulea şi al zecelea, se dau unele noţiuni legate de electroforeza bidimensională, respectiv, electroforeza de înaltă performanţă.

Principiile electroforezei sînt prezentate în lucrare pe scurt, fără a se recurge la o tratare matematică complicată şi, de asemenea, metodele cele mai folosite în laboratoarele chimice, biochimice sau de cercetare.

Pentru majoritatea metodelor se descriu tehnicile de lucru. În lucrare se insistă mai mult pe aplicaţiile biochimice şi medicale, deşi metodele electroforetice se aplică cu succes în industrie.

Lucrarea se adresează, în special, chimiştilor şi biochimiştilor analişti care se ocupă de electroforeză, precum şi celor care doresc să se iniţieze în folosirea metodelor electroforezei.

C.-A. COCIAŞU

LIGIA STOICA
LIVIA MAGYAR

Separarea prin flotație a Cu(II) din soluții diluate cu colector azot—donor în heterociclu și amină

C.Z.: 621.928.5:546.562

Se urmărește stabilirea condițiilor optime de separare prin flotație cu aer dizolvat a Cu(II) din soluții apoase diluate, folosind, drept colector, o specie heterociclu cu azot, de tip imidazolinic, substituit cu o grupare aminică primară. S-a studiat influența următorilor factori: potențial electrocinetic, pH, raport molar coligand — colector, concentrația coligandului, reproductibilitatea separării. S-a studiat, de asemenea, natura interacțiunii colector-coligand prin metoda spectroscopiei electronice de reflexie și IR.

The paper examines the optimum conditions of Cu(II) separation by flotation with dissolved air from diluted aqueous solutions by using for collector a nitrogen heterocyclic ring species of imidazolinic type substituted with a primary aminic group. The influence of the following factors was studied: electrokinetic potential, pH, coligand-collector molar ratio, coligand concentration, reproductibility of separation. The nature of the collector-coligand interaction is investigated by the reflection and IR electronic spectroscopy.

Целью работы является установление оптимальных условий выделения Cu(II) из разбавленных растворов путём флотации растворённым воздухом с использованием в качестве коллектора гетероциклической специи содержащей азот, имидазолинового типа, замещённой первичной аминной группировкой. Изучалось влияние следующих факторов: электрокинетического потенциала, pH, молярного отношения солиганд-коллектор, концентрации солиганда, воспроизводимость выделения. Изучалась также природа взамимодействия коллектор — солиганд методом ИК и электронной отражательной спектроскопии.

Cuprul este un metal deficitar, cu multiple utilizări, atît în stare metalică, cît și sub formă de compuși. Minereurile de cupru care se prelucrează în scopul obținerii cuprului au un conținut mediu minim de 0,5—0,8 g/t [1], ceea ce justifică cercetările efectuate în vederea stabilirii unei posibilități de separare recuperativă a Cu(II) existent în apele reziduale provenite din tehnologii chimice, electrochimice și metalurgice.

Deși se cunosc rezultate privind aplicarea altor metode de separare, ca: precipitare urmată de decantare, cementare, extracție [2, 3] ș.a. autorii s-au orientat asupra separării speciilor Cu(II) prin flotație, atît datorită recirculării unor debite mari de apă cu conținut variabil în Cu(II), cît și avantajelor pe care le prezintă flotația, comparativ cu alte metode: simplitate, economicitate și rapiditate.

În lucrări anterioare [3—5] s-au făcut referiri asupra procesului de separare—concentrare prin flotație și asupra rolului deosebit pe care îl are *colectorul* (substanță superficial activă) în realizarea unei separări cu eficiență maximă.

Colectorul interacționează chimic cu agentul impurificator — coligandul —, formînd o specie insolubilă, denumită *sublat*, care se concentrează la suprafața lichidului prin intermediul fazei mobile reprezentate de bulele de gaz.

Cuprul este prezent în soluție apoasă sub forma acva complecșilor $[Cu(OH_2)_x]^{2+}$.

Cationii cu formula generală $[M(OH_2)_x]^{n+}$ sînt în marea lor majoritate stabili la *p*H-uri mici, forma hidratată a ionilor concurează prin stabilitate cu produsul pe care l-ar forma cu colectorul. În schimb, hidroxo-acva, speciile ce rezultă sub formă de polimer anorganic $[M_p(OH)_y(OH_2)_x]^{np-y}$, prin punți de OH și legături colaterale cu OH_2, reprezintă specii polinucleare care determină floconarea soluțiilor de Cu(II). Flotația acestor specii se încadrează în categoria flotației precipitatelor.

Acest tip de flotație necesită un consum redus de colector; la o viteză mare de flotație, se obțin randamente de extracție ridicate și ceilalți electroliți liberi în soluție nu-și exercită nici o influență asupra interacțiunii colector — coligand. Cu aceste

Conf. dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. LIVIA MAGYAR, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

avantaje, varianta flotației precipitatelor a devenit prioritară în raport cu flotația ionică tipică.

Literatura de specialitate acordă importanță aplicării acestei metode de separare prin flotație, arătînd că, în cazul speciilor polinucleare, este mult mai avantajoasă decît cea din sisteme solubile. Hidroxo-acva speciile coligandului Cu(II) sînt mai puternic legate de colectori care conțin azot, existînd o afinitate a Cu(II) pentru liganzi ca: laurilamina, stearilamina [4—6] și piridina [7].

Un alt avantaj în cazul macrospeciilor complexe, care se formează între specia polinucleară a coligandului și a colectorului este o mai bună portanță a sublatului în spumă de către fluxul gazos.

Luîndu-se în considerare forma de existență a Cu(II) în soluție apoasă, precum și domeniul de concentrații, 20—2 000 mg/l, în cercetarea efectuată s-a experimentat flotația cu aer dizolvat a Cu(II) adus la forma $[Cu(OH_2)\cdot XH_2O]$ cu colector ce conține azot donor în heterociclu imidazolinic și amină.

I. Partea experimentală

1. Reactivi, aparatură, metodologie

S-au folosit soluții de Cu(II) preparate prin cîntărire din $CuSO_4\cdot 5H_2O$, de calitate p.a., pe domeniul de concentrații cuprinse între $3\cdot 10^{-2}$ și $3\cdot 10^{-4}$M în Cu(II); ca reactiv precipitant și regulator de *p*H a fost folosită soluție de KOH 1M, iar ca reactiv colector, soluție 1% ($4{,}7\cdot 10^{-3}$M) de 1(2-aminoetil), 2-(2-etilpentil)imidazolină-2.

Colectorul de tip 2-imidazolinic are la atomul de azot (1), ca substituent, gruparea etilenamină și la atomul de carbon (2), ca substituent, radicalul 2-etilpentil, care asigură hidrofobia colectorului. Din cei doi atomi de azot ai ciclului imidazolinic, cel din poziția (1) este mascat steric, în schimb cel din poziția (3) poate funcționa ca donor, în compusul coordinativ ce se formează cu Cu(II) în geometrie tetraedrică distorsionată. Donicitatea mare a atomului de azot din poziția (3) a ciclului imidazolinic precum și poziția steric avantajoasă a acestuia asigură prioritar legarea lui de Cu(II). Ceilalți doi atomi de azot din colector sînt fie cu o donicitate mai redusă, fie steric dezavantajați, în coordinarea Cu(II), deoarece substituenții sînt plasați vicinal în pozițiile (1) și (2).

În acest studiu s-a experimentat varianta de flotație cu aer dizolvat, folosind un aparat de flotație cu aer dizolvat descris într-o lucrare anterioară [8].

Reglarea și controlul *p*H-ului s-au efectuat cu un *p*H-metru de tip MV 85, cu electrod de sticlă și calomel.

Concentrația inițială și reziduală în Cu(II) s-a determinat prin metoda spectrofotometriei de absorbție atomică, cu un aparat „Pye Unicam" de tip S.P. 1900.

Mobilitatea electroforetică s-a determinat cu aparatul Bourton și o sursă stabilizată de curent continuu de 120 V.

Caracterizarea speciilor concentrate în spumă s-a realizat prin înregistrarea spectrelor electronice în reflexie, cu un spectrofotometru VSU-2G, Carl-Zeiss Jena, și a spectrelor IR, cu un spectrofotometru IR Specord.

Soluțiile de Cu(II) de concentrații cuprinse în domeniul 20—2 000 mg/l s-au tratat, sub agitare, cu reactiv precipitant și regulator de *p*H, apoi cu reactiv colector, după care s-au trecut în aparatul de flotație. Prin prelevare de probe la un interval de timp determinat, s-a urmărit separarea ionului Cu(II) din soluții apoase și concentrarea în spumă.

Randamentul de separare s-a calculat cu relația:

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_i}\right)\cdot 100$$

unde:

C_i este concentrația inițială a Cu(II), μg/cm³;
C_t — concentrația la timpul t a Cu(II), μg/cm³.

2. Stabilirea condițiilor optime de separare

a. *Determinarea potențialului electrocinetic*

Fenomenele electrocinetice caracteristice sistemelor coloidale pot fi evaluate satisfăcător prin potențialul electrocinetic. În literatură [9] se menționează ca domenii de valori optime pentru flotație: $\xi \in (-5{,}5)$ mV. În vederea obținerii de informații suplimentare privind funcția de colector a reactivului de tip imidazolinic, s-au efectuat determinări de potențial electrocinetic prin macroelectroforeză.

Probe de 100 cm³ soluție-stoc de Cu(II), de molaritate $\simeq 3\cdot 10^{-2}$, preparată prin cîntărire, se aduc la valori diferite ale *p*H, folosind soluție de KOH 1M, conform datelor din tabelul 1. La fiecare probă s-au adăugat cîte 3,2 cm³ soluție colector 1% și s-a agitat timp de 2 min.

După corecția de *p*H și agitare cu colectorul, probele s-au decantat, îndepărtîndu-se supernatantul. Sublatul cu aspect floconos, de culoare albastră, cu tentă verde-cenușie, s-a introdus în aparatul Bourton, pentru determinarea deplasării interfeței solid—lichid (x), la tensiunea (E) și distanța dintre electrozi (l) constantă. În calcule s-au considerat citirile pentru X în ramura descendentă, întrucît în ramura ascendentă are loc o tasare a sublatului. Citirile s-au efectuat din 5 în 5 min, într-un interval de timp de 20 min, obținîndu-se valorile redate în tabelul 1.

Pe baza valorilor experimentale obținute pentru deplasarea interfeței solid—lichid s-au calculat: mobilitatea electroforetică v_e și, din aceasta, potențialul electrocinetic ξ, folosindu-se următoarele relații:

$$v_e = \frac{x/t}{E/l}\left[\frac{m^2}{v\cdot s}\right] \quad \text{și} \quad \xi = 9\cdot 10^4\,\frac{4\pi v_e}{81} \quad [V]$$

în care:

t este timpul = 1 200, s;
x — deplasarea interfeței, citită în aparatul Bourton, m;

Tabelul 1

DETERMINAREA DEPLASĂRII INTERFEȚEI SUBLAT-LICHID (ΔX) PENTRU DIFERITE VALORI ALE *p*H-ULUI SISTEMULUI DE FLOTAȚIE

Nr. crt.	*p*H înainte de adaosul de colector	Raport molar C_c/C_s	Timp, min	Nivelul sublatului, X(citiri în aparat)	$\Delta X/20$, cm/min
1	6,0	0,05	0 5 10 15 20	46,00 46,10 46,20 46,30 46,40	0,40
2	7,0	0,05	0 5 10 15 20	42,80 42,90 43,00 43,10 43,15	0,35
3	7,5	0,05	0 5 10 15 20	41,40 41,50 41,60 41,65 41,70	0,30
4	8,0	0,05	0 5 10 15 20	41,80 41,90 42,00 42,10 42,20	0,40
5	9,0	0,05	0 5 10 15 20	42,00 42,10 42,20 42,30 42,40	0,40
6	10,0	0,05	0 5 10 15 20	42,30 42,45 42,55 42,60 42,65	0,35

l — distanța dintre electrozi = $3{,}5 \cdot 10^{-2}$, m;
E — tensiunea = 120, V.

În tabelul 2 sînt redate valorile obținute prin calcul pentru v_e și ξ în cazul sublatului format între colectorul aminoimidazolinic și coligandul Cu(II).

Tabelul 2

DETERMINAREA MOBILITĂȚII ELECTROFORETICE v_e ȘI A POTENȚIALULUI ELECTROCINETIC ξ PENTRU SUBLAT, ÎN SISTEMUL Cu(II)—COLECTOR CU AZOT—DONOR, ÎN HETEROCICLU IMIDAZOLINIC—AMINĂ, LA DIFERITE VALORI ALE *p*H-ULUI

Nr. crt.	*p*H	Δx, cm	v_e, m²/V·s	ξ, V
1	6,0	0,40	$9{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}356 \cdot 10^{-5}$
2	7,0	0,35	$8{,}50 \cdot 10^{-10}$	$1{,}186 \cdot 10^{-5}$
3	7,5	0,30	$7{,}29 \cdot 10^{-10}$	$1{,}017 \cdot 1p^{-5}$
4	8,0	0,40	$9{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}356 \cdot 10^{-5}$
5	9,0	0,40	$9{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}356 \cdot 10^{-5}$
6	10,0	0,35	$8{,}50 \cdot 10^{-10}$	$1{,}186 \cdot 10^{-5}$

b. *Flotația cu aer dizolvat a Cu(II) pentru un raport molar C_c/C_s = 0,05, la diferite valori de pH*

Probe de 300 cm³ soluție de Cu(II), cu $C_0 \simeq 3 \cdot 10^{-3}$M, s-au supus corecției de *p*H cu soluție de KOH 1M; în continuare, s-a adăugat un volum constant de soluție colector, sub agitare, timp de 3 min, apoi probele au fost introduse în celula de flotație și tratate cu flux de aer presurizat, atingîndu-se raportul $V_{\text{probă}}/V_{\text{apă}}$ = 3/l, în fiecare caz. S-a observat că timpul necesar aglomerării sublatului sub formă de guler compact de spumă din timpul de flotație este de maximum 3 min.

S-au calculat randamentele de extracție recuperativă cu relația prezentată anterior, în toate cazurile obținîndu-se $R > 98\%$, după cum reiese din datele prezentate în tabelul 3.

Din valorile randamentelor de separare rezultă că *p*H-ul (7,5—10,5) este optim pentru separarea Cu(II) cu colectorul menționat.

c. *Flotația cu aer dizolvat a Cu(II) la anumite valori de pH constant, la diferite rapoarte molare C_c/C_s*

Respectîndu-se metodologia descrisă anterior, s-au efectuat determinări pe soluții de Cu(II) conform datelor prezentate în tabelul 4, urmărindu-se influența raportului molar C_c/C_s asupra randamentului de separare.

Și în acest caz timpul de flotație a fost de maximum 3 min, timp în care sublatul s-a aglomerat

Tabelul 3

RANDAMENTE DE SEPARARE PENTRU FLOTAȚIA Cu(II) CU AER DIZOLVAT, LA RAPORT MOLAR C_c/C_s CONSTANT ȘI LA DIFERITE VALORI DE *p*H

Nr. crt.	*p*H	C_c/C_s	V; cm³	$V_{colector}$, cm³	$\frac{V_{probă}}{V_{apă}}$	Determinate prin AAS		R, %
						C_i, μg/cm³	C_t, μg/cm³	
1	7,0	0,05	300	1	3:1	162	1,56	99,03
2	7,5	0,05	300	1	3:1	162	1,20	99,25
3	8,0	0,05	300	1	3:1	162	0,89	99,45
4	9,0	0,05	300	1	3:1	162	2,51	98,45
5	10,0	0,05	300	1	3:1	162	1,85	98,85
6	10,5	0,05	300	1	3:1	162	1,56	99,03

Tabelul 4

RANDAMENTE DE SEPARARE PENTRU FLOTAȚIA Cu(II) CU AER DIZOLVAT, LA *p*H = CONST. ȘI DIFERITE RAPOARTE MOLARE C_c/C_s

Nr. crt.	C_c/C_s	*p*H	V_i, cm³	$V_{colector}$, cm³	$\frac{V_{probă}}{V_{apă}}$	Determinate prin AAS		R, %
						C_i, μg/cm³	C_t, μg/cm³	
1	0,01	9,0	300	0,2	3:1	162	6,47	96,00
2	0,03	9,0	300	0,6	3:1	162	2,34	98,55
3	0,05	9,0	300	1,0	3:1	162	2,51	98,45
4	0,01	10,0	300	0,2	3:1	162	5,30	96,72
5	0,03	10,0	300	0,6	3:1	162	8,76	94,59
6	0,05	10,0	300	1,0	3:1	162	1,85	98,85
7	0,01	10,5	300	0,2	3:1	162	5,38	96,67
8	0,03	10,5	300	0,6	3:1	162	4,90	96,97
9	0,05	10,5	300	1,0	3:1	162	1,56	99,03

într-o spumă colapsată, persistent compactă, de culoare albastră, cu tentă verde-cenușie. Din examinarea rezultatelor se poate aprecia că randamentele de recuperare sînt $R > 98\%$, la cele trei rapoarte molare C_c/C_s, toate substoichiometrice.

d. *Concentrația coligandului Cu(II)*

Soluții de Cu(II), pe domeniul de concentrații 3.10^{-4}M — $3 \cdot 10^{-2}$M, s-au separat prin flotație cu aer dizolvat, în următoarele condiții: *p*H = 9,0, raport molar $C_c/C_s = 0,05$ și raport $V_{probă}$: $V_{apă} = 3:1$. Randamentele de separare sînt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

RANDAMENTE DE SEPARARE PRIN FLOTAȚIE A Cu(II) CU AER DIZOLVAT, LA DIFERITE CONCENTRAȚII ALE COLIGANDULUI

Nr. crt.	C_i, μg/cm³	C_t, μg/cm³	$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \cdot 100$
1	20	2,5	87,50
2	200	2,0	99,00
3	2 000	5,5	99,70

Se remarcă valori mai mici pentru $R\%$ în cazul soluției $3 \cdot 10^{-4}$M în Cu(II) și valori ale lui $R \geqslant 99\%$ pentru soluțiile: $3 \cdot 10^{-3}$M — $3 \cdot 10^{-2}$M în Cu(II).

e. *Prelucrarea statistică a datelor experimentale*

Un număr de nouă probe de cîte 300 cm³ coligand Cu(II) au fost supuse flotației cu aer dizolvat, în condiții identice de lucru, la raport molar $C_c/C_s = 0,05$, *p*H = 9,0, raport de diluare $V_{probă}$: $V_{apă} = 3:1$. Rezultatele prelucrării statistice a datelor, prezentate în tabelul 6, atestă reproductibilitatea metodei.

3. Stabilirea interacțiunii colector-coligand

Deși randamentele de separare sînt ridicate pe tot domeniul de *p*H = 7,5—10,5, s-a studiat interacțiunea colector-coligand pe intervalul de *p*H = = 9,0—10,5, pentru a se asigura condiția de donicitate maximă a atomului de azot din colector.

Astfel, s-au luat probe de cîte 200 cm³ soluție $\simeq 3 \cdot 10^{-2}$M în Cu(II) și s-au tratat la *p*H = 9,0, 10,0 și 10,5 cu 6,5 cm³ soluție de colector 1%, pentru raport $C_c/C_s = 0,05$, în vederea stabilirii naturii interacțiunii colector-coligand.

În toate determinările experimentale de flotație cu aer dizolvat s-a constatat hidrofobia sublatului Cu(II) — colector, fără să aibă loc redispersarea lui în soluția supusă flotației.

Precipitatele, uscate la temperatura ambiantă pînă la masă constantă, s-au omogenizat prin mojarare și s-au utilizat pentru determinări ale spectrului electronic de reflexie în domeniul 400— — 1 100 nm și a spectrului IR în domeniul 700—

Tabelul 6

PRELUCRAREA STATISTICĂ A REZULTATELOR EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA FLOTAȚIA RECUPERATIVĂ A Cu(II) CU AER DIZOLVAT CU COLECTOR AZOT-DONOR, ÎN HETEROCICLU IMIDAZOLINIC-AMINĂ, EFECTUATĂ PE UN SET DE 9 PROBE PRELUCRATE, ÎN CONDIȚII IDENTICE

Nr. crt.	C_i, µg/cm³	C_f, µg/cm³	R, %	$\Delta = \lvert R-\overline{R}\rvert$	Δ^2	Rezultate
1	162	2,5	98,45	−0,30	0,09	$\overline{R} = 98,75\%$
2	162	2,5	98,45	−0,30	0,09	$\Sigma \Delta^2 = 0,51$
3	162	1,8	98,88	+0,13	0,02	$n = 9$; $k = 8$
4	162	1,5	99,07	+0,321	0,10	$P = 99,9\%$; $t(P) = 5,04$
5	162	2,0	98,76	+0,01	0,00	$S_c^2 = 0,06$; $S_c = 0,25$
6	162	2,5	98,45	−0,30	0,09	$S_{\overline{c}} = 0,083$;
7	162	1,5	99,07	+0,32	0,10	$t(P) \cdot S_{\overline{c}} = 0,418$
8	162	1,8	98,88	+0,13	0,02	intervalul de încredere
9	162	2,0	98,76	+0,01	0,00	$R_i = 98,75 \pm 0,418$

— 4 600 cm^{-1}. În cazul analizei spectrale în IR s-a înregistrat separat și spectrul IR al colectorului.

Spectrele electronice de reflexie ale complexului coligand-colector. În toate cele trei probe apare în spectru un umăr larg, care atestă distorsiunea geometriei complexului coordinativ Cu(II) — colector imidazolinic din cîmp tetraedric spre geometria plan-pătratică.

Probele 1 și 2 prezintă o bandă largă între 550 și 600 nm, la proba 3 apărînd o deplasare a acestei benzi spre λ = 500 nm. Aceasta presupune substituția ligandului imidizolinic din sublat cu gruparea hidroxil, care, deși prezintă datorită oxigenului un cîmp mai slab decît azotul, totuși are loc reacția cu substituție de ligand, dată fiind concentrația mare în ioni hidroxil la acest *p*H. În domeniul 420—470 nm, apare la toate cele trei probe și semnalul spectral al ligandului.

Spectrele IR ale sublatului izolate la *p*H:9,0, 10,0 și 10,5 evidențiază unele deplasări, scindări, precum și apariții, respectiv atenuări, pînă la eliminarea completă a unor semnale spectrale. Comparînd spectrele probelor 1, 2, 3 din figura 2, *a*, cu frecvențele caracteristice ale colectorului prezentate în figura 2, b, precum și cu datele din tabelul 7, se pot face următoarele observații:

— spectrele sublatului izolat din fiecare probă sînt mult mai simple decît spectrul colectorului (ligandului);

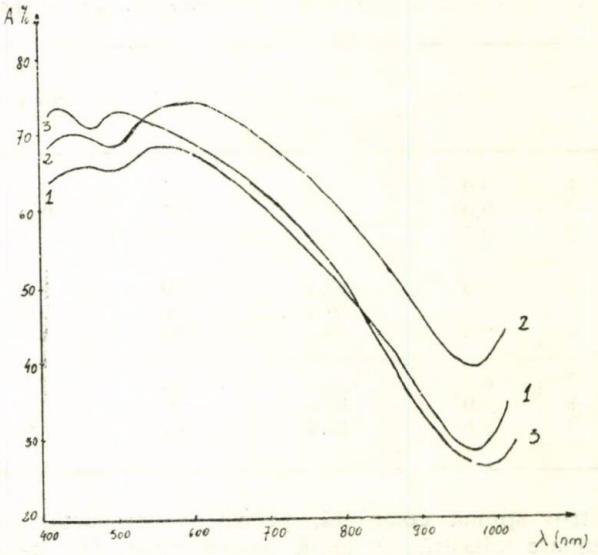


Fig. 1. Spectrul electronic de reflexie al complexului coligand — colector:
1 — sublat la *p*H = 9,0; *2* — sublat la *p*H = 10,0; *3* — sublat la *p*H = 10,5.

— în spectrul colectorului se observă: vibrații caracteristice heterociclului și vibrații ale legăturilor: ν_{C-N} · $\nu_{C=H}$, δ_{HNH} $\nu_{s,as\ NH}$;

Tabelul 7

FRECVENȚELE IR CARACTERISTICE ȘI ATRIBUIRILE LOR PROBABILE

ν, cm^{-1}	Atribuire	Ligand		
		*p*H = 9	*p*H = 10	*p*H = 10,5
740 (u, i)		780, 880 (l, s)	800, 890 (l, s)	800—900 (l, s)
930 (a, i)	vibrații caracteristice			
1 000 (a, s)	ciclului			
		1 070 (µm)	1 090 (um)	
1 000—1120 (um, l)		1 100 (a, m)	1 130 (a, m)	1 100 (a, m)
1 220, 1 280 (l, m)				
	ν_{C-N} (amina primară)			
1 370 (l, s)	vibrații caracteristice ciclului			1 520—1 600 (l, s)
1 460, 1 490 (a,m)	δ_{HNH} (amina primară)			
1 610, 1 660 (a, m)	$\nu_{C=N}$ (heterociclu)	2 500 (µm, f, s.)	2 500 (um)	
		3 150—3370 (l, m)	3 200—3 400 (l, m)	3 200—3 400 (l, m)
2 890—2900 (a, m)	$\nu_{s,as}$ N—H			

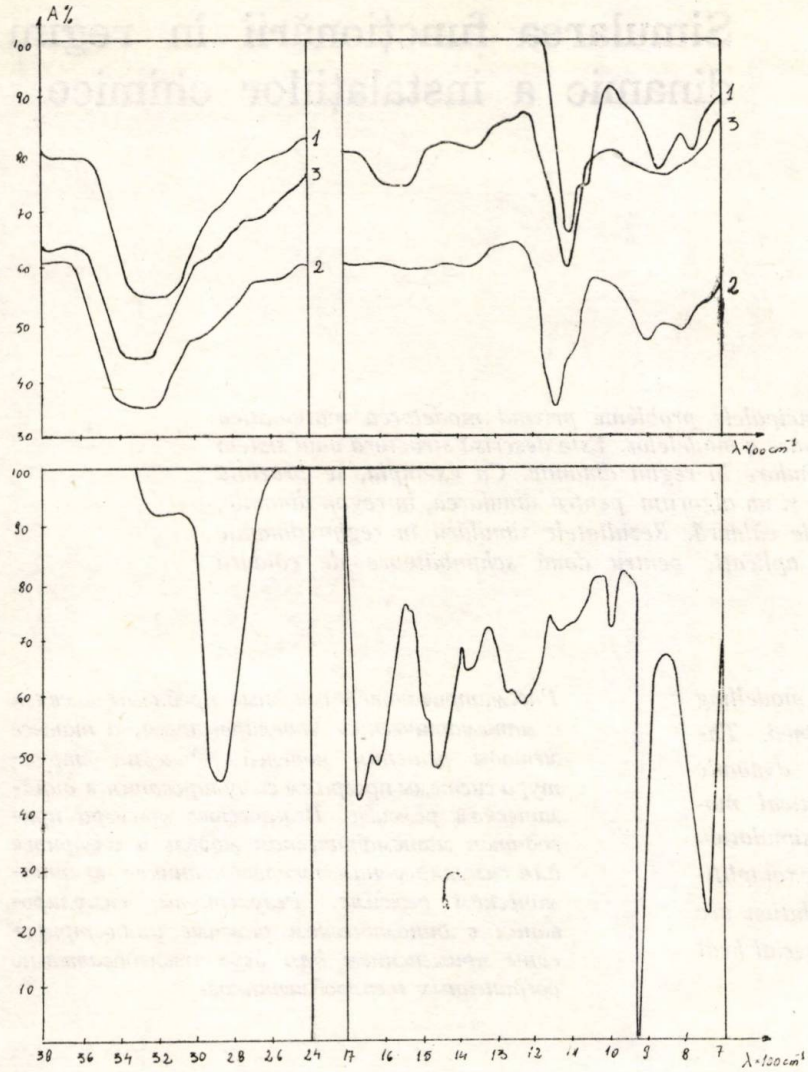


Fig. 2. a. Spectrul IR al complexului coligand-colector:
1 — spectrul pentru proba la *p*H = 9,0; *2* — spectrul pentru proba la *p*H = 10,0; *3* — spectrul pentru proba la *p*H = 10,5.

Fig. 2.b. Spectrul IR al colectorului azot—donor, de tip imidazolinic, substituit cu o grupare aminică primară.

— dispariţia unor benzi caracteristice ciclului ligandului pledează pentru posibilitatea coordinării acestuia la ionul metalic;

— prezenţa în spectrul sublatului izolat la *p*H = 10,5 a unei benzi în domeniul 1 520—1 600 cm^{-1} (caracteristică ν_{OH}) şi, respectiv, 1 100 cm^{-1} (caracteristică δ_{M-OH}) pledează pentru coordinarea la metal a unor grupări ·OH, presupunere care concordă cu datele obţinute din spectrele electronice;

— nu este exclusă posibilitatea coordinării la metal şi a unor molecule de H_2O (dovadă, banda largă din domeniul 3 200—3 400 cm^{-1} care lipseşte în spectrul ligandului liber).

II. Concluzii

Cercetările efectuate în cadrul acestei lucrări pun în evidenţă posibilitatea separării recuperative prin flotaţie cu aer dizolvat a Cu(II) din soluţii diluate folosind un colector azot donor în heterociclu şi amină.

Randamentele maxime care s-au obţinut ($R \geq 98\%$) în condiţiile optime stabilite, reproductibilitatea bună a separării, precum şi posibilitatea de prelucrare a spumei permit să se aprecieze că metoda de separare studiată se poate aplica în scopul recuperării Cu(II) din soluţii diluate.

Datele experimentale referitoare la natura interacţiunii colector-coligand pledează pentru caracterizarea sublatului ca fiind un complex de tip coordinativ cu geometrie tetraedrică distorsionată, în care ligandul colector poate fi substituit parţial cu grupări ·OH la *p*H = 10,5, fără să afecteze randamentele de separare a Cu(II).

Bibliografie

1. MOLDOVAN, P. ş.a., „Tehnologie metalurgică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
2. STEPANIAK-BINIAKIEWICZ, D. şi SZYMANDISHI, Z., Hidrometalurgy, **7**, 1981, p. 299.
3. PERESCU, N., „Chimia extracţiei cu solvenţi şi aplicaţii" Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1985.
4. STOICA, L., Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Iaşi, 1978.
5. STOICA, L., ş.a., Rev. Chim. (Bucureşti) **31**, nr. 5, 1980, p. 54.
6. STOICA, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 11, 1988, p. 947.
7. QUAGLIANO J. V., ş.a., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 3 770.
8. STOICA, L. ş.a., Rev. Chim. (Bucureşti) **33**, nr. 10, 1982, p. 930.
9. LEJA, J., Surface chemistry of froth flotation" London, 1983.

Intrat în redacţie: 12.VII.1989

ADRIAN CUTCUTACHE
CRISTINA CUTCUTACHE

Simularea funcţionării în regim dinamic a instalaţiilor chimice

C.Z.: 66.023:681.5.015

Sînt examinate principalele probleme privind modelarea matematică şi metodele de rezolvare a modelelor. Este descrisă structura unui sistem de programe de simulare în regim dinamic. Ca exemplu, se prezintă un model matematic şi un algoritm pentru simularea, în regim dinamic, a schimbătoarelor de căldură. Rezultatele simulării în regim dinamic sînt ilustrate cu o aplicaţie pentru două schimbătoare de căldură înseriate.

The main problems of mathematical modelling and methods for solving are examined. The structure of a program system for dynamic simulation is described. A mathematical modelling and an algorithm for dynamic simulation of the heat exchangers is given for examplification. The results of dynamic simulation are illustrated by an application for two serial heat exchangers.

Рассматриваются основные проблемы в связи с математическим моделированием, а также методы решения моделей. Описана структура системы программ симулирования в динамическом режиме. В качестве примера приводится математическая модель и алгоритм для симулирования теплообменников в динамическом режиме. Результаты симулирования в динамическом режиме иллюстрированы применением для двух последовательно соединенных теплообменников.

Studiul funcţionării instalaţiilor chimice moderne, caracterizate prin scheme complexe, cu un număr mare de elemente componente şi avînd un grad de automatizare ridicat este posibil numai prin modelarea matematică a operaţiilor componente şi a interacţiunii dintre ele, datorită fluxurilor de materiale şi de energie recirculate şi aparaturii de reglaj [4, 5, 11, 12].

Modelele matematice sînt concepute pentru a executa simularea funcţionării instalaţiilor în regim staţionar şi, respectiv, în regim dinamic.

Volumul mare de calcule, necesare în modelele matematice, a condus la elaborarea unor programe şi sisteme de programe şi la folosirea calculatorului electronic ca instrument de lucru.

Sistemele de programe pentru simularea în regim staţionar se bazează pe modele matematice în care se consideră că regimul de lucru al instalaţiei nu se modifică în timp. Aceste sisteme de programe execută un calcul secvenţial al elementelor (STADIILOR) unei scheme tehnologice, ţinînd seamă de interacţiunea dintre ele prin FLUXURILE de materiale şi de energie, inclusiv reciclurile, de influenţa aparaturii de automatizare şi de variaţia proprietăţilor fizice ale substanţelor prelucrate [1, 2, 6]. În final se obţin bilanţurile de materiale şi de energie pe elementele schemei şi pe întreaga instalaţie.

Ing. ADRIAN CUTCUTACHE, Centrul de Calcul al Ministerului Industriei Chimice — Bucureşti.
Ing. CRISTINA CUTCUTACHE, ICECHIM — Bucureşti.

Simularea dinamică

Simularea funcţionării în regim dinamic a unei instalaţii sau a unor elemente componente permite ca, în ipoteza existenţei unor perturbaţii, să se determine variaţia, în raport cu timpul şi cu spaţiul, a parametrilor de flux (presiuni, temperaturi, compoziţii, debite, entalpii etc.) şi a parametrilor funcţionali (conversii, refluxuri etc.).

Prin perturbaţii se înţeleg modificări, de obicei în raport cu timpul, ale unor parametri de flux şi/sau funcţionali.

Modelarea matematică în regim dinamic

În scopul simulării în regim dinamic, se modelează bilanţurile de materiale şi de energie pe stadii prin sisteme de ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale, care corelează VARIABILELE DEPENDENTE: parametrii de flux şi/sau funcţionali de VARIABILELE INDEPENDENTE, care în mod uzual sînt timpul şi spaţiul.

Perturbaţiile sînt reprezentate prin funcţii matematice de timp.

Rezolvarea modelelor constă în integrarea pe fiecare stadiu, a sistemului de ecuaţii diferenţiale, ceea ce corespunde procesului natural de acumulare [4].

Sistemele de ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale avînd, în general, dimensiuni mari se integrează cu ajutorul calculatoarelor electronice, folosindu-se metode numerice [4, 7, 8]. În scopul simplificării modelelor şi a efortului de calcul, în mod curent, se procedează la o diferenţiere „finită" în raport cu spaţiul. Acesta se împarte în incremente. Pe fiecare increment bilanţurile de materiale şi de energie se exprimă prin seturi de ecuaţii diferenţiale ordinare, avînd timpul ca variabilă independentă.

Un model matematic de acest fel va aproxima cu atît mai bine procesul real cu cît numărul de incremente este mai mare, efectul negativ fiind creşterea volumului calculelor. Practic, s-a constatat că, la nivelul unui stadiu, pentru obţinerea unor soluţii cu o acurateţe suficientă pentru aplicaţii inginereşti, un număr de cîteva zeci de incremente este satisfăcător [4].

Dimensiunile incrementelor pot fi egale, dar se recomandă reducerea lor locală acolo unde se produc variaţii pronunţate ale variabilelor dependente de spaţiu.

Pentru o instalaţie, incremente de spaţiu se pot considera stadiile.

Rezolvarea modelelor de acest fel presupune stabilirea limitelor de integrare (valorile iniţiale şi finale ale variabilelor independente) şi a condiţiilor iniţiale (valorile de „start" sau iniţiale ale variabilelor dependente).

Limitele de integrare delimitează domeniul de analiză considerat, iar condiţiile iniţiale se obţin printr-un calcul de simulare în regim staţionar care furnizează parametrii de flux şi funcţionali corespunzători.

Execuţia simulării în regim dinamic impune definirea a două mărimi vizînd variabila independentă timp, şi anume: „pasul de integrare" şi „pasul de explorare".

Pasul de integrare este variaţia elementară a timpului sau incrementul de timp utilizat în metodele de integrare numerică.

Pasul de explorare (mult mai mare decît pasul de integrare) este intervalul de timp la care se doreşte cunoaşterea regimului de lucru al instalaţiei (valorile variabilelor dependente).

În cursul simulării dinamice se evaluează funcţiile care modelează perturbaţiile şi se integrează sistemele de ecuaţii ale stadiilor, parcurgîndu-se schema tehnologică la fiecare pas de integrare.

Integrarea seturilor de ecuaţii diferenţiale ordinare se execută independent, adică rezultatele obţinute într-un increment de spaţiu se vor transfera incrementului vecin, în pasul de integrare următor.

Cu erori acceptabile, se poate considera că perturbaţiile sînt constante de-a lungul unui pas de explorare. Această ipoteză reduce substanţial efortul de calcul, schema tehnologică nemaifiind parcursă în întregime la fiecare pas de integrare ci mult mai rar, la intervalul unui pas de explorare.

O problemă delicată a integrării numerice o constituie mărimea pasului de integrare, care, în funcţie şi de metoda de calcul, determină precizia, durata de execuţie şi stabilitatea calculelor [4, 7, 8].

Alegerea metodei de calcul şi a mărimii pasului de integrare se va face luînd în considerare „puterea" echipamentului de calcul disponibil, costul prelucrării automate şi eroarea maximă admisă.

Deosebit de importantă este influenţa mărimii pasului de integrare asupra stabilităţii calculelor.

Literatura defineşte în acest sens un pas de integrare „critic", reprezentînd limita maximă a cărei depăşire provoacă „divergenţa" calculelor sau depărtarea sistematică de la soluţie.

Sistemul de programe de simulare în regim dinamic

Sistemul de programe pentru simularea funcţionării instalaţiilor chimice în regim dinamic a fost grefat pe un sistem de programe de simulare în regim staţionar [2].

Principalele blocuri funcţionale ale sistemului de programe de simulare în regim dinamic (fig. 1) sînt:

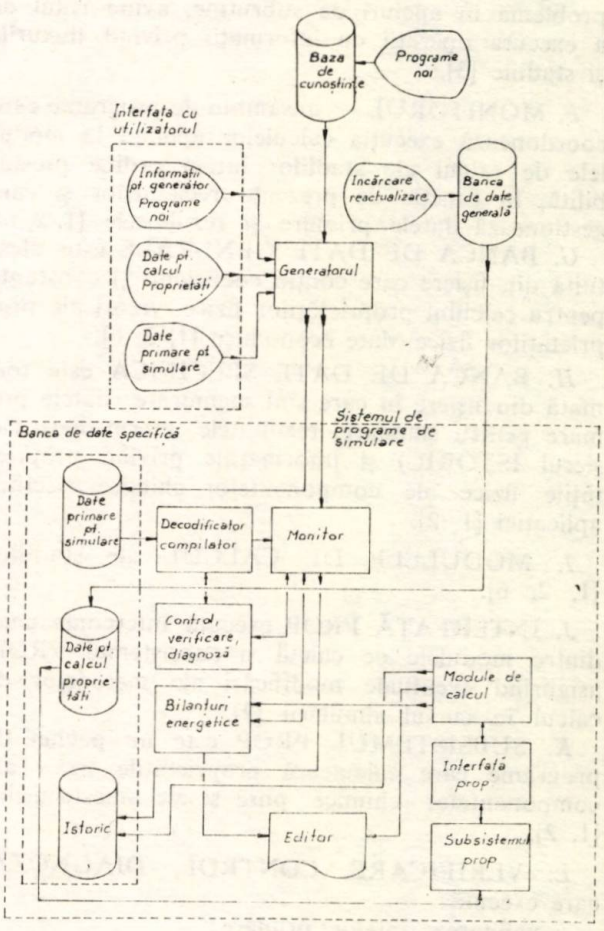


Fig. 1.

A. BAZA DE CUNOŞTINŢE reprezintă o colecţie de programe, şi anume:

A.1. Modulele de calcul ale stadiilor — programe care execută simularea funcţionării în regim dinamic şi, respectiv, staţionar a elementelor componente ale schemei tehnologice, precum şi a dispozitivelor de reglaj;

A.2. Programe pentru calculul proprietăţilor fizice ale componentelor chimice pure şi amestecurilor;

A.3. Programe având funcţii matematice şi economice.

B. GENERATORUL sistemului de programe execută asamblarea automată a programelor din baza de cunoştinţe cu programele din celelalte blocuri funcţionale [10].

C. INTERFAŢA CU UTILIZATORUL permite utilizatorului să furnizeze: informaţii pentru generator (numele modulelor de calcul folosite, metodele de calcul al proprietăţilor fizice, programe noi în format-sursă etc.), date pentru calculul proprietăţilor fizice şi date primare pentru execuţia simulării.

Interfaţa cu utilizatorul foloseşte macrolimbaje [1, 2] şi limbaje orientate pe problemă [3, 6].

D. DECODIFICATORUL — program pentru decodificarea macroinstrucţiunilor care aparţin unui macrolimbaj [2].

E. COMPILATORUL — programul pentru transpunerea instrucţiunilor limbajului orientat pe problemă în apeluri de subrutine, având rolul de a executa operaţii cu informaţii privind fluxurile şi stadiile [3].

F. MONITORUL — ansamblu de programe care coordonează execuţia calculelor apelînd la modulele de calcul ale stadiilor într-o ordine prestabilită, în funcţie de prezenţa reciclurilor şi care gestionează datele primare şi rezultatele [1, 2, 6].

G. BANCA DE DATE GENERALE este alcătuită din fişiere care conţin coeficienţi şi constante pentru calculul proprietăţilor fizice, valori ale proprietăţilor fizice, date economice [1, 2, 6].

H. BANCA DE DATE SPECIFICA este formată din fişiere în care sînt memorate: datele primare pentru simulare, rezultatele intermediare (fişierul ISTORIC) şi informaţiile privind proprietăţile fizice ale componentelor chimice specifice aplicaţiei [1, 2].

I. MODULELE DE CALCUL ale stadiilor [1, 2, 6].

J. INTERFAŢĂ PROP execută interconexiunea dintre modulele de calcul şi subsistemul PROP, asigurînd eventuale modificări ale metodelor de calcul în cursul simulării [2].

K. SUBSISTEMUL PROP este un pachet de programe care calculează proprietăţile fizice ale componentelor chimice pure şi ale amestecurilor [1, 2].

L. VERIFICARE, CONTROL, DIAGNOZA, care execută:

— validarea datelor primare;

— verificarea corectitudinii rezultatelor parţiale obţinute în diverse etape ale simulării;

— controlul derulării calculelor;

— stabilirea cauzelor unor erori.

M. EDITOR — un set de programe folosit pentru editarea rezultatelor în format utilizator.

N. BILANŢURI ENERGETICE — program pentru elaborarea bilanţurilor energetice la conturul instalaţiei [9].

O. SUBSISTEMUL DE COMPLETARE A BAZEI DE CUNOŞTINŢE permite includerea unor programe noi în baza de cunoştinţe.

P. SUBSISTEMUL DE COMPLETARE A BĂNCII DE DATE, care asigură: încărcarea, reactualizarea şi corectarea informaţiilor din băncile de date generale şi specifice.

Funcţionarea sistemului de programe de simulare

În scopul definirii condiţiilor iniţiale, se execută o simulare în regim staţionar, calculele derulîndu-se secvenţial în ordinea desfăşurării procesului tehnologic şi iterativ pe reciclurile de materiale şi energie [2].

În a doua etapă, modulele de calcul pentru simularea în regim staţionar a stadiilor sînt substituite automat de modulele corespunzătoare simulării în regim dinamic şi se înglobează modulele pentru calculul perturbaţiilor.

Întreaga schemă tehnologică este parcursă la fiecare pas de explorare, fiind executate calculele numai pentru stadiile la care, faţă de pasul anterior, apar modificări ale parametrilor fluxurilor de intrare şi/sau ale parametrilor funcţionali.

Spre deosebire de simularea în regim staţionar, rezultatele calculelor privind fluxurile şi stadiile nu se mai transmit direct între stadii. Ele se depun în fişierul ISTORIC, fiind utilizate, de fiecare dată, în pasul de explorare următor.

În cursul simulării dinamice pe reciclurile de materiale şi de energie nu se execută un calcul iterativ, ca în cazul simulării în regim staţionar, deoarece s-ar deforma evoluţia rezultatelor în raport cu timpul. Aceasta, însă, presupune că s-a efectuat simularea în regim staţionar pentru condiţiile iniţiale de funcţionare, cu care ocazie au fost calculate, iterativ, reciclurile de materiale.

Modelul matematic pentru simularea funcţionării în regim dinamic a schimbătoarelor de căldură

Aplicînd metoda diferenţierii finite în raport cu spaţiul, se consideră suprafaţa de transfer de căldură împărţită în increment egale.

Pornind de la relaţia de bază:
ACUMULAREA = ENERGIE INTRATĂ-ENERGIE EVACUATĂ±CĂLDURĂ TRANSFERATĂ,
ecuaţia diferenţială a bilanţului energetic pe un increment de suprafaţă este:

$$\frac{d}{dt}(H_i \cdot V_i) = D \cdot (H_{i-1} - H_i) - Q_i \qquad (1)$$

în care:

H_i, H_{i-1} este entalpia în incrementele i şi i—1, kcal/kmol;

V_i — cantitatea de fluid din incrementul i, kmol;
D — debitul de fluid, kmol/h;
Q_i — debitul de căldură transferat în incrementul i, kcal/h.

Ecuația se mai poate scrie:

$$\frac{d}{dt}(H_i) = \left[D \cdot (H_{i-1} - H_i) - Q_i - H_i \frac{d}{dt}(V_i)\right] / V_i \quad (2)$$

Considerînd că în aparat nu au loc reacții chimice (modificări de specie moleculară) nu va fi necesară o ecuație de bilanț de masă și, totodată:

$$\frac{d}{dt}(V_i) = 0 \quad (3)$$

Ca urmare:

$$\frac{d}{dt}(H_i) = [D \cdot (H_{i-1} - H_i) - Q_i] / V_i \quad (4)$$

Debitul de căldură Q_i este o funcție de temperaturile din incrementele de pe cele două fluide, între care are loc transferul termic:

$$Q_i = \frac{S}{NI}(K \cdot F_i) \cdot \frac{DT_i + DT_{i-1}}{2} \quad (5)$$

unde:

S este suprafața totală de transfer de căldură, m²;
K — coeficientul global de transfer de căldură, kcal/m².h.grd;
NI — numărul de incremente în care a fost divizată suprafața de transfer de căldură;
DT_i, DT_{i-1} — diferențele dintre temperaturile celor două fluide în incrementele i și i—1, °C;
F_i — factor de corecție a coeficientului global de transfer de căldură pentru obținerea coeficientului de transfer în incrementul i.

Evaluarea debitului de căldură Q_i presupune stabilirea unor profile de temperaturi de-a lungul aparatului pentru ambele fluide. În acest scop se definește factorul [4]:

$$R = \frac{\ln (DT_1 / DT_2)}{NI} \quad (6)$$

unde DT_1 și DT_2 sînt diferențele de temperatură la capetele schimbătorului.

Pe fiecare increment, diferența medie logaritmică de temperatură este:

$$DTM_i = \frac{DT_1}{\text{EXP}(R \cdot i)} \cdot CK \quad (7)$$

unde:

i este numărul de ordine al incrementului;
CK — coeficient de corecție a diferenței medii logaritmice de temperatură în funcție de geometria aparatului și sensul de scurgere a celor două fluide.

Debitul de căldură transferat într-un increment i va fi:

$$Q_i = \frac{S \cdot K}{NI}(DTM_i + DTM_{i-1}) \cdot 0{,}5 \quad (8)$$

Considerînd fluidul omogen, se poate presupune că entalpia la ieșire dintr-un increment este egală cu cea din interiorul incrementului, astfel că:

$$H_i = H_{i-1} - Q_i / D \quad (9)$$

Printr-un algoritm de calcul corespunzător, se poate rezolva ecuația implicită:

$$T_i = f[H_i(T_i)] \quad (10)$$

obținîndu-se profilul de temperaturi necesar în relația (5).

Algoritmul de calcul

Pornind de la unul dintre capetele aparatului, cu relațiile (6) — (10) se obține profilul de temperaturi pe cele două fluide.

Se recalculează pe fiecare increment debitul de căldură cu relația (5), fie determinînd riguros coeficienții de transfer de căldură corespunzători, fie folosind coeficientul global de transfer de căldură. În cel din urmă caz, pe fiecare increment se calculează factorii de corecție F_i, astfel ca valorile lui Q_i să fie egale cu cele rezultate din relația (6).

Prin integrarea ecuației (4) și rezolvarea ecuației (10), rezultă la fiecare pas de timp și pe fiecare increment de suprafață: entalpiile H_i, temperaturile T_i și cantitățile de fluid V_i.

Cu ocazia rezolvării ecuației (10) se evaluează echilibrele lichid vapori impuse de o eventuală schimbare de fază.

Se aplică regula de bază ca mărimile preluate din incrementul vecin H_{i-1}, T_{i-1}, DT_{i-1} să fie calculate într-un pas de timp anterior.

Integrarea se execută prin metoda Euler, care, în acest caz particular, a dovedit o bună precizie [4], paralel cu un efort de calcul minim.

Aplicație

Folosind modelul matematic expus și sistemul de programe de simulare în regim dinamic, s-a

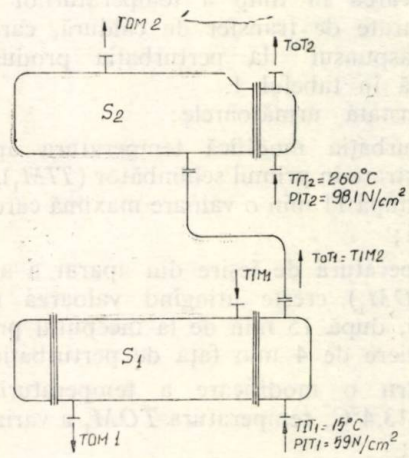


Fig. 2.

executat o aplicație, și anume: un amestec de benzen-toluen, avînd temperatura $TIT_1 = 15°C$ și presiunea $PIT_1 = 59$ N/cm², este încălzit în două aparate succesive (fig. 2).

În primul aparat (S_1), temperatura amestecului este ridicată pînă la $TOT_1 = 75°C$ (presiunea $POT_1 = 57$ N/cm², folosindu-se apă fierbinte, care se răcește de la $TIM_1 = 140°C$ la $TOM_1 = 70°C$.

În aparatul al doilea (S_2), același amestec este vaporizat parțial prin încălzire pînă la $TOM_2 = 172{,}6°C$. Ca agent termic se utilizează abur, avînd temperatura $TIT_2 = 260°C$ și presiunea $PIT_2 = 98{,}1$ N/cm². Temperatura de ieșire a agentului termic este $TOT_2 = 170°C$.

Perturbația constă în creșterea temperaturii apei fierbinți la intrare în primul aparat de la valoarea inițială ($TIM_1 = 140°C$) la o valoare maximă (153,38°C), care ulterior se păstrează constantă. Creșterea temperaturii s-a presupus că are o variație conform relațiilor:

$$T_t = TIM_1 + 13{,}38\ SIN\,(0{,}15707963 \cdot t) \qquad (11)$$

pe domeniul $0 < t \leqslant 10$, pentru care $SIN\,(0{,}15707963 \cdot t) \leqslant 1$,

și relației:

$$T_t = TIM_1 + 13{,}38 \qquad (12)$$

pentru $t > 10$.

În relațiile (11) și (12) s-a notat:

T_t — temperatura apei la timpul t, °C;

t — timpul, min.

Pasul de integrare s-a ales în apropierea valorii critice, respectiv 0,05 min, pentru primul aparat și 0,00625 min, pentru al doilea. Diferența de valori se datorește faptului că în al doilea aparat modificarea stării de agregare a fluidelor produce variații pronunțate de temperatură și entalpie, care au ca efect înrăutățirea stabilității calculelor de integrare numerică.

Suprafața de transfer de căldură s-a divizat în 11 increment egale.

Tabelul 1

Timpul, min	Temperaturi, °C			
	primul schimbător, S_1			al doilea schimbător, S_2
	manta		țevi	țevi
	intrare (TIM_1)	ieșire (TOM_1)	ieșire ($TOT_1 = TIM_4$)	ieșire (TOT_2)
0	140,00	70,00	75,00	170,00
1	140,00	70,00	75,00	170,00
2	142,09	70,02	75,52	170,00
3	144,13	70,35	76,24	170,89
4	146,07	71,08	76,97	171,73
5	147,86	71,91	77,73	173,75
6	149,46	72,72	78,43	176,18
7	150,82	73,47	79,05	177,10
8	151,92	74,11	79,55	177,36
9	152,73	74,71	79,97	177,48
10	153,22	75,17	80,26	177,65
11	153,38	75,48	80,41	177,79
12	153,38	75,68	80,48	177,91
13	153,38	75,76	80,49	178,02
14	153,38	75,78	80,50	178,03
15	153,38	75,79	80,50	178,03
16	153,38	75,76	80,50	178,05
17	153,38	75,79	80,51	178,05
18	153,38	75,79	80,50	178,05

Notă: Temperatura de intrare în țevi la primul schimbător de căldură (TIT_1) se păstrează constantă

Analiza rezultatelor simulării

Modificarea în timp a temperaturilor pe cele două aparate de transfer de căldură, care reprezintă „răspunsul" la perturbația produsă, este prezentată în tabelul 1.

Se constată următoarele:

— perturbația modifică temperatura apei fierbinți la intrare în primul schimbător (TIM_1), aceasta atingînd după 11 min o valoare maximă care rămîne constantă;

— temperatura de ieșire din aparat a apei fierbinți (TOM_1) crește atingînd valoarea maximă, constantă, după 15 min de la începutul procesului (cu întîrziere de 4 min față de perturbație);

— pentru o modificare a temperaturii TIM_1 cu circa 13,4°C, temperatura TOM_1 a variat numai cu 5,8°C;

— s-a modificat temperatura de ieșire a amestecului benzen-toluen din primul schimbător (TOT_1) cu o amplitudine de 5,5°C după 14 min de la începutul procesului (întîrziere 3 min);

— în al doilea schimbător, temperatura de ieșire a amestecului benzen-toluen (TOM_2) rămîne practic constantă, fiind în zona de vaporizare parțială;

— temperatura de ieșire a agentului termic (TOT_2) din schimbătorul al doilea crește cu circa 8°C în primele 6 min și atinge valoarea maximă constantă, după 16 min (întîrziere 5 min).

Simularea în regim dinamic a mai relevat următoarele rezultate calitative;

— variația temperaturii unuia dintre fluide la intrarea în aparat se transmite spre ieșire cu o întîrziere care crește cu densitatea fluidului și cantitatea acestuia din aparat;

— amplitudinea variației temperaturii unui fluid la ieșire din aparat este inferioară celei de la intrarea aceluiași fluid, diferența crescînd cu cît densitatea fluidului și cantitatea de fluid conținută de aparat sînt mai mici;

— modificarea temperaturii de intrare a unuia dintre fluide provoacă o modificare, în același sens, a temperaturii de ieșire a celuilalt fluid, chiar dacă temperatura de intrare a acestuia este constantă.

Concluzii

Simularea funcționării în regim dinamic a instalațiilor chimice permite urmărirea în timp a comportării acestora în ipoteza reală a existenței unor perturbații. Ea oferă atît rezultate calitative, uneori previzibile, cît și rezultate cantitative greu de obținut pe cale teoretică sau prin măsurători în proces.

Bibliografie

1. SEADER, J. D., SEIDER, W. D. și PAULS, A. C., „Flowtran Simulation-An Introduction", Monsanto Comp., Ulrich's Bookstore, Michigan, 1974.
2. CUTCUTACHE, A, Rev. Chim., (București) 29, nr. 7, 1978, p. 656.
3. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., (București) 35, nr. 12, 1984, p. 1 092.
4. FRANKS, R. G. E., Modeling and Simulation in Chemical Engineering", Wiley – Interscience, New York, 1972.
5. HIMMELBLAU, D. M. și BISCHOFF, K. B., „Process Analysis and Simulation", John Wiley & Sons., Inc., New York, 1967.
6. RUSSELL, R. A., Computers and Chemical Engineering, 4, 1980.
7. LAFARA, R. L. „Computer Methods for Science and Engineering, Hayden Book Company, Inc., 1973.
8. BECKETT, R., HURT, J., „Numerical Calculations and Algorithms", Mc. Graw-Hill, Inc., 1967.
9. CUTCUTACHE, A. Rev. Chim., (București)., 33, nr. 7, 1982, p. 634.
10. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., (București), 32, nr. 5, 1981, p. 443.
11. BADEA, L., „Modelarea bilanțurilor de materiale ale schemelor complexe", Ed. Tehnică, București., 1978.
12. HENLEY, E. J. și ROSEN, E. M. „Material and Energy Balance Computations, John Willey & Sons, Inc., New York, 1969.

Intrat în redacție: 30.III.1989.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI SEBACIC

Brevet nr. 96795

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului sebacic prin hidroliza dimetilesterului cu o soluție apoasă de acid azotic.

Conform procedeului descris hidroliza se realizează la temperaturi de 20–80°C, de preferință 60–80°C, timpul de reacție este de 0,5–25 h, de preferință 1–3 h, la presiunea atmosferică, folosind raporturi molare dimetilsebacat/apă/acid azotic de 1/50–300/5–10.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul de a obține acid sebacic de puritate mărită, într-un timp de reacție redus.

Cerere de brevet nr. 128061
Data înregistrării: 04.05.87
Data publicării: 18.03.89
Int. Cl⁴:Co7C53/20

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice, Săvinești, Piatra-Neamț.
Titular: Combinatul Petrochimic „Solventul", Timișoara

PROCEDEU DE PURIFICARE A ANTRACHINONEI BRUTE

Brevet nr. 96798

Invenția se referă la un procedeu de purificare a antrachinonei brute prin recristalizare.

Prin procedeul descris, se recristalizează produsul brut din toluen, la temperatura de 100–105°C, la un raport 1/12–1/15 în greutate antrachinonă brută/toluen.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

– se obțin randamente ridicate cuprinse între 80–85%;

– se utilizează o instalație simplă, în raport cu procedeul de purificare prin sublimare;

– se folosesc solvenți necorosivi, care se recuperează și se reciclează în procesul de purificare.

Cerere de brevet nr. 128113
Data înregistrării: 07.05.87
Data publicării: 11.04.89
Int. Cl⁴:Co7C49/675

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, București
Titular: Combinatul Chimic, Giurgiu

PROCEDEU DE OBȚINERE A GLICERINEI DIN CLORHIDRINĂ ȘI EPICLORHIDRINĂ

Brevet nr. 97209

Invenția se referă la un procedeu de obținere a glicerinei din clorhidrină și epiclorhidrină prin hidroliză cu hidroxizi, carbonați alcalini sau amestecul lor.

Conform procedeului descris, în scopul obținerii unui produs brut cu urme de apă, hidroliza clorhidrinei și epiclorhidrinei se realizează cu agenți alcalini solizi dizolvați în glicerină; se obține o concentrație de 30–32%, la care se adaugă apa stoichiometric necesară procesului de hidroliză.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul că realizează conversii ridicate.

Cerere de brevet nr. 129527
Data înregistrării: 24.08.87
Data publicării: 25.0[illegible].89
Int. Cl⁴: Co7C31/20; Co7C29/10

Solicitant: Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale, București.
Titular: Combinatul Chimic, Giurgiu

PROCEDEU PENTRU SINTEZA ALDEHIDEI METACRILICE

Brevet nr. 94688

Invenția se referă la un procedeu pentru sinteza aldehidei metacrilice, prin oxidarea catalitică a izobutenei.

Conform procedeului descris, pentru oxidarea izobutenei se folosește un catalizator cu compoziția MoaPbBicFedCoeNifOx în care a este 10–17,5, b este 0,5–4, c este 0,5–2, d este 2–6, e este 0–9, f este 0–7, x se calculează din suma sarcinilor pozitive ale cationilor, la temperaturi sub 400°C, avînd la alimentare pînă la 10% izobutenă.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul de a obține o selectivitate mărită prin mărirea activității catalitice.

Cerere de brevet nr. 124842
Data înregistrării: 24.09.86
Data publicării: 30.07.88
Int. Cl⁴: Co7C47/22

Solicitant: Centrul de Chimie, Timișoara
Titular: Întreprinderea „Carbosin" Copșa Mică, Județul Sibiu

VSEVOLOD RADCENCO

Considerații privind teoria fenomenologică generală a interacțiunilor politropice conservative

II. Interacțiuni în sisteme electrice și magnetice

C.Z.: 538.3:535.5

Prin extinderea conceptului de politropă generală $Px^n = ct$ în domeniul interacțiunilor electromagnetice, rezultă, prin particularizarea exponentului politropic $n \in (-\infty, +\infty)$, interacțiunea electrostatică ($n = 2$), de polarizare și magnetizare liniară ($n = -1$), electrodinamică ($n = 1$), prin radiație termică la echilibru ($n = k_r = 4/3$), magnetizare adiabată a unei substanțe paramagnetice ($n = -k_m$) etc. Pe baza expresiei lucrului politropic general $L_{1-2} = -\Delta(Px)/(n-1)$ sînt deduse, pentru valorile n enumerate, energiile specifice volumice acumulate de sistemele electrice și magnetice.

By extending the generalized polytropic concept $Px^n = ct$ to the electromagnetic interaction field, there results, by nominalization of the polytropic exponent $n \in (-\infty, +\infty)$, the electrostatic interaction ($n = 2$), of polarization and magnetization ($n = -1$), electrodynamic ($n = 1$), thermal radiation at equilibrium ($n = k_r = 4/3$), adiabatic magnetization of a paramagnetic substance ($n = -k_m$) etc. Based on the general polytropic work expression, $L_{1-2} = -\Delta(Px)/(n-1)$ are deduced for the n enumerated values, the specific volumic stored energies in the magnetic and electric systems.

Путём расширения применения понятия общей политропы в области электромагнитных взаимодействий, в результате введения частных значений политропного показателя $n \in (-\infty, +\infty)$ получают взаимодействия: электростатическое ($n=2$), линейное поляризационное и магнитное ($n=-1$), электродинамическое ($n=1$), равновесного теплового излучения ($n=k_r=4/3$), а также адиабатное намагничивание парамагнитного вещества ($n=-k_m$) и т.д. На основе выражения для общей политропной работы $L_{1-2}=-\Delta(Px)/(n-1)$ выведены для перечисленных значений n удельные объёмные энергии, накапливаемые в электрических и магнитных системах.

I. Caracterizarea interacțiunilor fizice pe baza politropei generalizate

Într-o lucrare anterioară [1] a fost dezvoltată o concepție originală referitoare la posibilitatea definirii interacțiunilor din sistemele fizice prin generalizarea politropei termodinamice reversibile descrise de un gaz perfect. Notînd prin P forța generalizată și prin x — coordonata generalizată, rezultă că ecuația politropei generale conservative este exprimată sub forma:

$$Px^n = \text{ct.}; \qquad \frac{dP}{P} + n\frac{dx}{x} = 0$$

Lucrul mecanic politropic generalizat, schimbat în condiții conservative de sistemul fizic considerat, se determină pe baza relației:

$$L_{1-2} = \int_{x_1}^{x_2} P\,dx = -\frac{\Delta(Px)}{n-1}$$

unde Px reprezintă un potențial, iar $n \in (-\infty, +\infty)$ — exponentul politropic care caracterizează gradul de intensitate al interacțiunii analizate.

A rezultat, între altele, că interacțiunile din sistemele mecanice conservative pot fi definite prin exponenți politropici diferiți, în funcție de tipul interacțiunii. Astfel, interacțiunea gravitațională este caracterizată prin $n = 2$, în timp ce interacțiunile elastice liniare prin $n = -1$; în situația în care $n = 0$, rezultă caracteristicile interacțiunilor de intensitate constantă. Deși nu se încadrează în modelul newtonian al interacțiunii mecanice, se constată, pe baza principiului superpoziției politropelor, că interacțiunea moleculară este o rezultantă între politropa forței de respingere caracterizate prin $n = 13$ și a celei de atracție definite prin $n = 7$ (tabelul 1).

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Mecanică.

Tabelul 1

SINTEZĂ PRIVIND INTERACȚIUNILE POLITROPICE CONSERVATIVE DIN SISTEMELE FIZICE

Caracteristici	Tipul interacțiunii					
	interacțiune gravitațională și electrostatică	interacțiune mecanică, de polarizare și magnetizare	interacțiune electrodinamică și izotermică	interacțiune prin radiație termică și adiabată	interacțiune moleculară prin superpoziție	interacțiune de intensitate constantă
Exponentul politropic	$n = 2$	$n = -1; -k_m$	$n = 1$	$k_r = \frac{4}{3}; 1{,}67..$ $1{,}3..1{,}2 = k$	$n = 13;7$	$n = 0$
Ecuația politropei conservative de interacțiune $Px^n = \text{ct.}$	Newton $Fr^2 = \text{ct.}$ $gr^2 = \text{ct.}$ $(4\pi r^2)\, g = \text{ct.}$ $\varnothing_g = S \cdot g = \text{ct.}$ Coulomb $Fr^2 = \text{ct.}$ $Er^2 = \text{ct.}$ $(4\pi r^2)\, E = \text{ct.}$ $\varnothing_E = S \cdot E = \text{ct.}$	Hooke $\sigma\varepsilon^{-1} = \text{ct.}$ $F \cdot \Delta l^{-1} = \text{ct.}$ $F \cdot x^{-1} = \text{ct.}$ $ED^{-1} = \text{ct.}$ $UQ^{-1} = \text{ct.}$ $HB^{-1} = \text{ct.}$ $HB^{-k_m} = \text{ct.}$	Biot-Savart $H \cdot r = \text{ct.}$ $(2\pi r)\, H = \text{ct.}$ $Fr = \text{ct.}$ Boyle-Mariotte $pV = \text{ct.}$	Stefan- Boltzmann $pV^{4/3} = \text{ct.}$ Poisson $pV^k = \text{ct.}$ $k = 1{,}67...1{,}3...1{,}2$	$f_{resp} \cdot r^{13} = \text{ct.}$ $f_{atr} \cdot r^7 = \text{ct.}$ $f = f_{atr} - f_{resp}.$	Gay-Lussac $p = \text{ct.}$ $F = \text{ct.}$ $a = \text{ct.}$ $M = \text{ct.}$ $\varepsilon = \text{ct.}$
Energia de interacțiune politropică $L_{1-2} = W = -\frac{\Delta(Px)}{n-1}$	$L_{1-2} = -\frac{\Delta(Gr)}{2-1} =$ $G_1 r_1 - G_2 r_2 =$ $= m(g_1 r_1 - g_2 r_2) =$ $= m(V_1 - V_2)$ $L_{1-2} = -\frac{\Delta(Fr)}{2-1} =$ $= F_1 r_1 - F_2 r_2 =$ $= q(E_1 r_1 - E_2 r_2) =$ $= q(V_1 - V_2)$	$L_{1-2} = -\frac{\Delta(Fx)}{-1-1} =$ $= \frac{1}{2} F \cdot \Delta l^2$ $\frac{L_{1-2}}{V} = \frac{1}{2} E\varepsilon^2 = \frac{1}{2}\sigma\varepsilon$ $\frac{L_{1-2}}{V} = \frac{1}{2}\varepsilon E^2 = \frac{1}{2}\frac{D^2}{\varepsilon}$ $\frac{L_{1-2}}{V} = \frac{1}{2}\mu H^2 = \frac{1}{2}\frac{B^2}{\mu}$	$L_{1-2} = \frac{\mu}{2\pi} II' \ln \frac{r_2}{r_1}$ $L_{1-2} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	Lebedev $p = \frac{u}{3}$ $u = \sigma T^4$ $L_{1-2} = -\frac{\Delta(pV)}{k-1} =$ $= \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{k-1}$	Lennard-Jones $u = 4\varepsilon_m \left[\left(\frac{d_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d_0}{r}\right)^6\right]$	$L_{1-2} = -\frac{\Delta(pV)}{0-1} =$ $= p(V_2 - V_1) = p \cdot \Delta V$ $L_{1-2} = -\frac{\Delta(Fx)}{0-1} =$ $= F(x_2 - x_1) = F \cdot \Delta x$ $L_{1-2} = -\frac{\Delta(M\varphi)}{0-1} =$ $= M(\varphi_2 - \varphi_1) = M \cdot \Delta\varphi$

În continuare, se evidenţiază posibilitatea descrierii unor interacţiuni conservative pe baza politropei generalizate în domenii ale fizicii, precum cel electric, magnetic şi electromagnetic.

II. Interacţiunea de intensitate variabilă electrostatic

Este cunoscut faptul că interacţiunea sarcinilor electrice concentrate în repaus este descrisă de legea lui Coulomb (fig. 1) care precizează forţa electrostatică de respingere sau atracţie între sarcinile Q şi q aflate în vid la distanţa r. În sistemul raţionalizat de unităţi SI se constată că:

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Q\,q}{r^2}$$

unde $\varepsilon_0 = 8{,}84 \cdot 10^{-12}$ F/m reprezintă permitivitatea dielectrică a vidului.

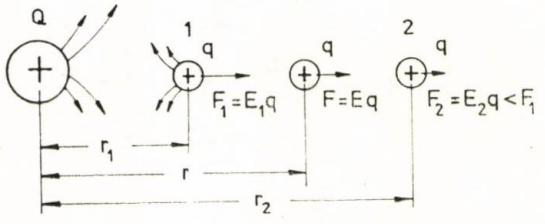


Fig. 1

Asemănarea între această lege şi cea a atracţiei universale scoate în evidenţă faptul că forţa electrostatică de interacţiune respectă, ca şi cea gravitaţională, ecuaţia politropei de tip:

$$F \cdot r^2 = \frac{Q\,q}{4\pi\varepsilon_0} = \text{ct}$$

fiind, deci, caracterizată prin exponentul $n = 2$.

Intensitatea cîmpului electric ca mărime de tip electromecanic este precizată de relaţia:

$$E = \frac{F}{q} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Q}{r^2} \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{C}}\right]$$

care scoate în evidenţă asemănarea între exprimările forţei de interacţiune sub formele $F = Eq$, $F = am$ şi $G = gm$.

Ca urmare, rezultă că:

$$Er^2 = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0} = \text{ct.}$$

ceea ce reprezintă ecuaţia politropei electrostatice de tip electromecanic întrutotul asemănătoare cu ecuaţia $g \cdot r^2 = \text{ct.}$ a atracţiei universale (fig. 2).

După cum s-a subliniat la studiul politropei atracţiei universale, prezintă interes ipoteza conform căreia fluxul $\varnothing_g$ al liniilor de forţă creat de o masă concentrată prin suprafaţa unei sfere este constant indiferent de raza sferei în care se exercită acţiunea gravitaţională, adică $\varnothing_g = 4\pi r^2 \cdot g = \text{ct.}$, care conduce la ecuaţia politropei mecanice gravitaţionale menţionate anterior. Spre deosebire

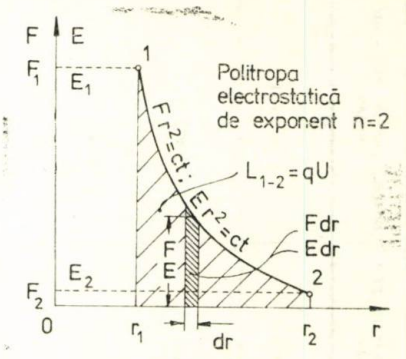


Fig. 2

de domeniul gravitaţional, unde această ipoteză presupune reconsiderarea modului de abordare a legii atracţiei universale descoperite de Newton, în cazul legii lui Coulomb ipoteza menţionată este sugerată în sistemul SI raţionalizat de unităţi datorită prezenţei factorului 4π în calitate de unghi solid al sferei în care se exercită acţiunea cîmpului electrostatic creat de o sarcină electrică concentrată (fig. 3).

În consecinţă, deci, politropa electrostatică poate fi scrisă şi sub forma:

$$\varnothing_E = 4\pi r^2 . E = \frac{Q}{\varepsilon_0} = \text{ct.}$$

unde $S = 4\pi r^2$ reprezintă, ca şi în cazul cîmpului gravitaţional, aria suprafeţei sferei de rază r în care se exercită acţiunea cîmpului.

Pentru determinarea lucrului mecanic de deplasare a sarcinii q din poziţia 1 pentru care $x_1 = r_1$, $F_1 = E_1 q$ pînă în poziţia 2, unde $x_2 = r_2$, iar $F_2 = E_2 q$ se recurge la relaţia lucrului mecanic politropic generalizat, în care $n = 2$, astfel încît:

$$L_{1-2} = -\frac{\Delta(Fx)}{n-1} = -\frac{(E_2 q)r_2 - (E_1 q)r_1}{2-1} = q(E_1 r_1 - E_2 r_2)$$

Observînd ecuaţia politropei electrostatice $E_2 r_2^2 = E_1 r_1^2$ se ajunge la concluzia că (fig. 1):

$$L_{1-2} = q\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

Dacă se consideră $r_1 = r$ şi $r_2 \to \infty$ se obţine lucrul mecanic de deplasare a sarcinii q din pozi-

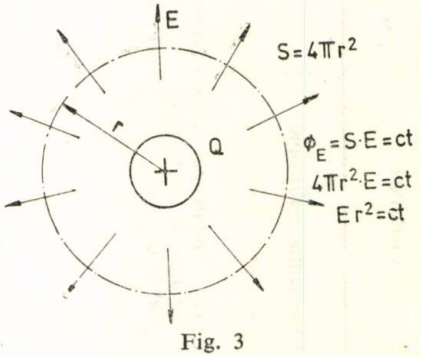


Fig. 3

ția dată la ∞, adică:

$$L_{r-\infty} = q\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r}$$

Rezultă, după cum se cunoaște, noțiunea de potențial al cîmpului electrostatic asemănător cu cel gravitațional:

$$V = \frac{L_{r-\infty}}{q} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Q}{r}$$

astfel că:

$$L_{1-2} = q(V_1 - V_2) = qU$$

unde $U = V_1 - V_2$ reprezintă scăderea potențialului electric, adică tensiunea între cele două poziții ale sarcinii q în cîmpul sarcinii $Q \gg q$.

Asemănător cu relația, care precizează intensitatea g a cîmpului gravitațional, se constată, după cum se știe, că:

$$E = -\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Q}{r^2}\left[\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{m}}\right]$$

Din analiza efectuată, rezultă că interacțiunile electrostatice sînt controlate, ca și cele gravitaționale, de politrope de exponent constant $n = 2$ avînd o interpretare geometrică pe baza axiomei conform căreia fluxul liniilor de forță ale cîmpului considerat este constant, independent de raza sferei în care se exercită cîmpul.

La deplasarea sarcinilor electrice discrete q de tipul electronilor prin conductori, rezultă noțiunea de intensitate a curentului electric $I = \mathrm{d}q/\mathrm{d}t$, astfel că pentru $I = \mathrm{ct}$, $q = It$ și, deci, energia transportată de acest curent este precizată pe baza relației stabilite anterior, adică:

$$L_{1-2} = W = qU = UIt$$

exponentul politropei electrocinetice fiind $n = 0$.

III. Interacțiunea de intensitate variabilă liniar

1. *Cazul interacțiunii de polarizare*

Este cunoscut faptul că fenomenul de polarizare se manifestă prin orientarea momentelor dipolare ale unor substanțe dielectrice la aplicarea unui cîmp electric de intensitate E. Dacă se notează prin D inducția electrostatică, se constată că:

$$D = \varepsilon E$$

unde $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$ reprezintă permitivitatea dielectrică a dielectricului, iar ε_r — permitivitatea relativă a acestuia. În majoritatea cazurilor, ε_r nu depinde de E, dar scade la creșterea temperaturii conform relației $\varepsilon_r = 1 + \frac{a}{T}$. Ca urmare, pentru un dielectric izoterm $\varepsilon_r = \mathrm{ct.}$, iar relația de legătură între D și E poate fi scrisă sub forma:

$$ED^{-1} = \frac{1}{\varepsilon} = \mathrm{ct.}$$

Ținînd seamă că produsul $ED\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}\right]$ între mărimea intensivă E și extensivă D reprezintă un caz particular al potențialului Px, rezultă că relația precedentă reprezintă o politropă de polarizare liniară de exponent $n = -1$ (fig. 4).

În aceste condiții similare cu celelalte tipuri de interacțiuni liniare, exprimate, între altele, de legea lui Hooke, rezultă că lucrul electric volumic de polarizare pentru intervalul $0 \ldots D$ poate fi determinat astfel:

$$w_e = \frac{W_e}{V} = -\frac{\Delta(ED)}{n-1} = -\frac{ED}{-1-1} =$$

$$= \frac{1}{2}ED = \frac{1}{2}\varepsilon E^2 = \frac{1}{2}\frac{D^2}{\varepsilon}\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}\right]$$

relație asemănătoare cu cea a energiei volumice de deformare elastică liniară a unei bare prin întindere.

Dacă se aplică relația stabilită pentru cazul încărcării unui condensator plan (fig. 5) caracterizat prin suprafața plăcilor S și distanța între ele d, rezultă volumul ocupat de dielectric $V = Sd$, astfel că energia electrică acumulată între plăci are valoarea:

$$W_e = w_e V = \frac{1}{2}\varepsilon E^2 Sd = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon S}{d}(Ed)^2$$

unde $C = \varepsilon\frac{S}{d}$ reprezintă capacitatea condensatorului plan, iar $U = Ed$ — tensiunea finală aplicată plăcilor acestuia.

Prin urmare, rezultă relația cunoscută $W_e = \frac{1}{2}CU^2$; observînd că $Q = CU$, unde Q este sarcina electrică a unei plăci, rezultă că $W_e = \frac{1}{2}QU$, relație care poate fi obținută direct astfel:

$$L_{1-2} = W_e = -\frac{\Delta(QU)}{n-1} = -\frac{QU}{-1-1} = \frac{1}{2}QU$$

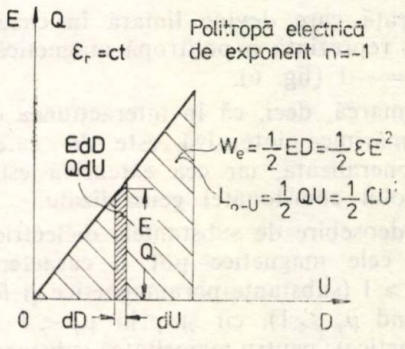


Fig. 4

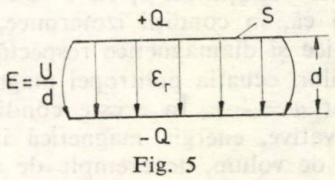


Fig. 5

justificată de faptul că politropa electrică de încărcare a unui condensator este caracterizată prin $n = -1$, întrucît $UQ^{-1} = \frac{1}{C} = \text{ct.}$, dacă $\varepsilon_r = \text{ct.}$ (fig. 4).

Deci, politropa de polarizare ar putea fi scrisă sub forma generală:

$$ED^n = \text{ct.}$$

unde n reprezintă un exponent politropic electric care poate depinde de natura substanței, de temperatură, de intensitatea cîmpului electric aplicat etc. Astfel, dacă polarizarea are loc în condiții adiabate, rezultă că ε_r scade pe măsură ce T crește, astfel că politropa este caracterizată prin $n > -1$. În cazul substanțelor feroelectrice, ε_r depinde de E, astfel că după o porțiune caracterizată prin $n < -1$ urmează practic o dreaptă definită de $n = -1$, iar la valori mari ale lui E, inducția D crește mai lent, astfel că $n > -1$; tendința de limitare a creșterii lui D presupune, deci, că $n \to 0$.

În concluzie, deci, politropa de polarizare conține în calitate de mărime intensivă intensitatea cîmpului electric E, care exprimă forța generalizată, iar ca mărime extensivă inducția electrostatică D, care joacă rolul deplasării generalizate, notație propusă de Maxwell (displace).

2. *Cazul interacțiunii de magnetizare*

Ca și în cazul substanțelor dielectrice, cele denumite magnetice se comportă diferit atunci cînd sînt supuse acțiunii unui cîmp magnetic de intensitate H. Pe baza inducției magnetice definite sub forma:

$$B = \mu H$$

în care $\mu = \mu_r \mu_0$ reprezintă permeabilitatea magnetică a substanței, iar μ_r cea relativă în raport cu cea a vidului $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m se ajunge la concluzia că:

$$HB^{-1} = \frac{1}{\mu}$$

dependență care devine liniară în cazul $\mu_r = \text{ct}$ și, deci, reprezintă o politropă magnetică de exponent $n = -1$ (fig. 6).

Se remarcă, deci, că în interacțiunea de magnetizare mărimea intensivă este H, care exprimă forța generalizată, iar cea extensivă este B, care joacă rolul coordonatei generalizate.

Spre deosebire de substanțele dielectrice, la care $\varepsilon_r > 1$, cele magnetice pot fi caracterizate atît prin $\mu_r > 1$ (substanțe paramagnetice și feromagnetice avînd $\mu_r \gg 1$), cît și prin $\mu_r < 1$ (substanțe diamagnetice); pentru majoritatea substanțelor paramagnetice, μ_r depinde de temperatură, iar la cele feromagnetice variația lui μ_r cu T este pronunțată. Se constată că, în condiții izotermice, substanțele paramagnetice și diamagnetice respectă, în majoritatea cazurilor, ecuația politropei magnetice liniare de exponent $n = -1$. În aceste condiții, considerate conservative, energia magnetică înmagazinată de unitatea de volum, de exemplu de un solenoid,

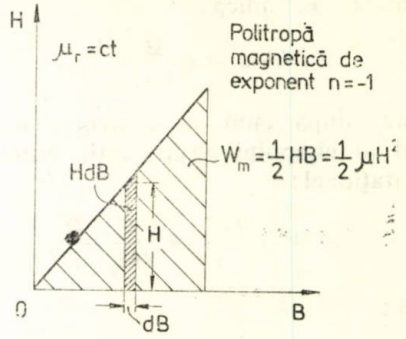


Fig. 6

în care se află un miez magnetic, caracterizat prin $\mu_r = \text{ct.}$, poate fi determinată pe baza relației generale a lucrului mecanic politropic și care exprimă energia specifică volumică de magnetizare:

$$w_m = \frac{W_m}{V} = -\frac{\Delta(HB)}{n-1} = -\frac{HB}{-1-1} = \frac{1}{2} HB =$$

$$= \frac{1}{2} \mu H^2 = \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3}\right]$$

în care produsul HB este asemănător cu pV, Fx, ED etc., adică, în general, Px.

Considerînd cazul unui solenoid (fig. 7) avînd N spire, lungimea l, prin care circulă un curent de intensitate I rezultă, după cum se cunoaște, că:

$$B = \mu \frac{N}{l} I$$

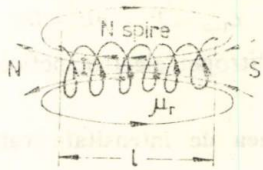


Fig. 7

În aceste condiții, energia magnetică acumulată de miezul solenoidului este precizată de relația:

$$W_m = w_m \cdot V = \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu} = \frac{1}{2} \frac{1}{\mu} \left(\mu \frac{N}{l} I\right)^2 Sl =$$

$$= \frac{1}{2} \left(\mu \frac{N^2 S}{l}\right) I^2 = \frac{1}{2} LI^2 [\text{J}]$$

în care S reprezintă aria secțiunii solenoidului, iar $L = \mu \frac{N^2 S}{l}$ — inductanța acestuia.

După cum este cunoscut, variația fluxului $\varnothing$ al liniilor de forță ale unui cîmp magnetic prin suprafața S oferită de un circuit închis este însoțită de apariția în circuit a unei tensiuni electromotoare de inducție precizate de legea lui Faraday:

$$e = -\frac{\text{d}\varnothing}{\text{d}t} [\text{V}]$$

Ţinînd seama că $\varnothing = BS$ [Wb], rezultă că:

$$e = -\frac{\mathrm{d}(BS)}{\mathrm{d}t} = -S\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} - B\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}$$

După cum este cunoscut, fenomenul de inducţie electromagnetică a fost descoperit prin variaţia lui B pentru S = ct., în timp ce aplicarea sa tehnică s-a obţinut în condiţiile variaţiei lui S pentru B = ct. (fig. 8). De asemenea, se ştie că fluxul liniilor de forţă creat de un curent de intensitate variabilă i este precizat de relaţia $\varnothing = L\,i$, adică:

$$i\varnothing^{-1} = \frac{1}{L}$$

care exprimă ecuaţia unei politrope magnetice liniare de exponent $n = -1$ pentru L = ct., adică μ_r = ct.

Ca urmare, energia magnetică înmagazinată de un solenoid la creşterea lui i de la zero la I poate fi determinată pe baza lucrului politropic de magnetizare observînd că în final $\varnothing_m = L\,I$, astfel că (fig. 9):

$$L_{1-2} = W_m = -\frac{\Delta(\varnothing i)}{n-1} = -\frac{\varnothing_m I}{-1-1} =$$

$$= \frac{1}{2}\varnothing_m I = \frac{1}{2}LI^2$$

Trebuie menţionat faptul că, în cazul substanţelor feromagnetice, dependenţa $B = B(H)$ prezintă iniţial o porţiune de exponent $n < -1$, după care urmează o zonă de $n = -1$, iar la cîmpuri H intense $n > -1$, adică B creşte într-un ritm din ce în ce mai lent la mărirea lui H, ceea ce înseamnă că la „saturaţie" $n \to 0$. În aceste condiţii, politropa magnetică generală ar putea fi exprimată sub forma:

$$HB^n = \text{ct.},$$

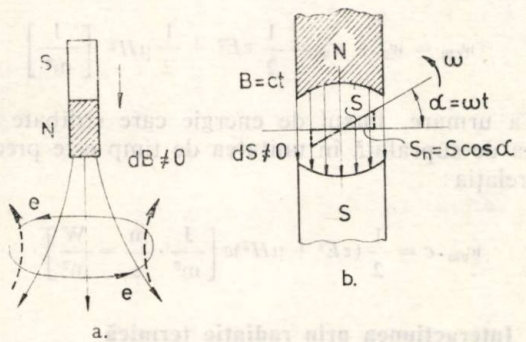


Fig. 8.

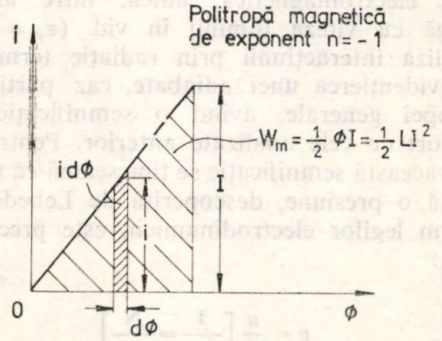


Fig. 9.

unde n reprezintă un exponent politropic magnetic care poate depinde de natura substanţei, de temperatură, de intensitatea cîmpului magnetic aplicat etc. Astfel, în cazul unei substanţe paramagnetice permeabilitatea magnetică este invers proporţională cu temperatura absolută conform legii Curie:

$$\mu = \frac{C}{T}$$

IV. Interacţiunea electrodinamică de intensitate variabilă hiperbolic

Considerînd un conductor rectiliniu prin care circulă un curent de intensitate constantă I, rezultă că intensitatea cîmpului magnetic în jurul conductorului la distanţa r este precizată de legea Biot-Savart, caz particular al legii mai generale descoperite de Laplace (fig. 10):

$$H = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{I}{r}\left[\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m}}\right]$$

Această lege exprimă o intensitate variabilă hiperbolic observînd că (fig. 11):

$$2\pi r \cdot H = I = \text{ct.}; \qquad Hr^1 = \text{ct.}$$

În legătură cu semnificaţia factorului 2π prezent în această relaţie, se poate enunţa ipoteza conform căreia circulaţia vectorului H pe circumferinţa de rază r este constantă, pentru un I dat, indiferent de rază, ceea ce înseamnă că legea Biot-Savart reprezintă, de fapt, o politropă magnetică de exponent $n = 1$.

După cum este cunoscut, la introducerea unui conductor de lungime l prin care circulă un curent I într-un cîmp de inducţie B, asupra conductorului se exercită forţa electrodinamică:

$$F = BIl$$

relaţie care constituie „puntea" de legătură între mecanică şi electromagnetism. Dacă se consi-

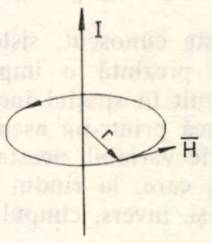


Fig. 10.

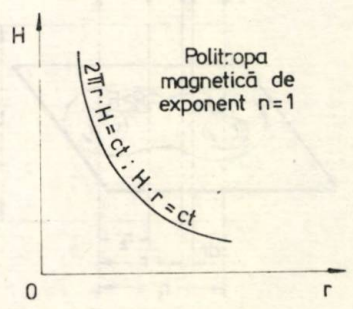


Fig. 11.

deră doi conductori rectilinii prin care circulă curenţii I şi I' de intensitate constantă, experienţa arată că interacţiunea electrodinamică a acestor curenţi, consecinţă a interferenţei cîmpurilor magnetice create de aceştia, se caracterizează prin apariţia unei forţe precizate de relaţia (fig. 12):

$$F = \frac{\mu}{2\pi} \cdot \frac{II'}{r} l$$

care se obţine pe baza legii Biot-Savart corelată cu forţa electromagnetică. În condiţii de vid ($\mu_r = 1$) şi considerînd $I = I' = 1$ A, iar $r = l = 1$ m se constată că $F = 2 \cdot 10^{-7}$ N, astfel că:

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{H}}{\text{m}}.$$

Se mai observă că, pentru un mediu dat (μ_r precizat) şi intensităţi I şi I' constante, rezultă că:

$$F \cdot r = \frac{\mu}{2\pi} I I' l = \text{ct.},$$

care arată că forţa de interacţiune variază invers proporţional cu distanţa r dintre conductori, lege asemănătoare cu cea izotermică a gazelor perfecte, ambele fiind caracterizate prin exponentul politropic $n = 1$ (fig. 13).

Dacă se consideră $I \gg I'$, ambii curenţi avînd acelaşi sens, conductorul I' se va deplasa către I sub acţiunea forţei F; prin aplicarea relaţiei de calcul al lucrului mecanic L_{1-2}, după ridicarea nedeterminării care apare pentru $n = 1$, rezultă lucrul mecanic consumat pentru deplasarea conductorului I' de la distanţa r_1 la r_2:

$$L_{1-2} = F_1 r_1 \ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{\mu}{2\pi} II' l \ln \frac{r_2}{r_1}$$

Din cele arătate se desprinde concluzia că interacţiunea electrodinamică este descrisă de o politropă de exponent $n = 1$.

V. Interacţiunea electromagnetică

După cum este cunoscut, sistemele electromagnetice oscilante prezintă o importanţă deosebită prin aceea că emit în spaţiul înconjurător energie. Prin urmare, dacă printr-un asemenea sistem trece un curent electric variabil, acesta creează un cîmp electric variabil, care, la rîndul lui, generează un cîmp magnetic, şi, invers, cîmpul magnetic variabil

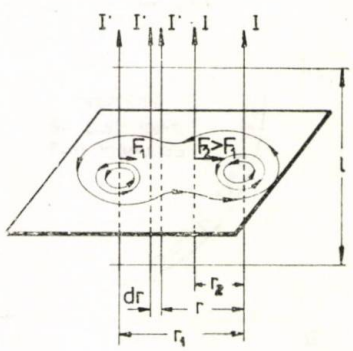


Fig. 12.

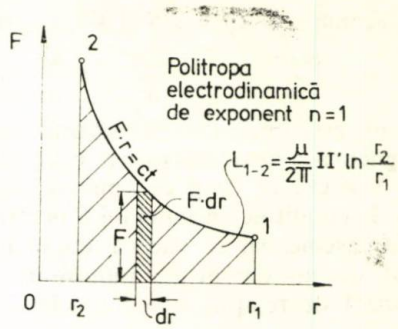


Fig. 13.

creează un cîmp electric. Ecuaţiile care permit descrierea procesului de creare a cîmpului magnetic variabil de către un cîmp electric variabil au fost stabilite de către Maxwell. Din acest punct de vedere, un rol deosebit de important îl are conturul oscilant care creează cîmpul electromagnetic. Fiecare punct al unui asemenea cîmp este caracterizat prin anumite valori ale intensităţii electrice E şi inducţiei magnetice B; cele două mărimi sînt interdependente şi se modifică sincronizat în timp. Modificările care au loc în spaţiul din jurul conturului se propagă cu o anumită viteză $v = c\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s fiind viteza de propagare a luminii în vid. Propagarea acestui cîmp în spaţiu are loc prin intermediul undelor electromagnetice emise în condiţii optime de sistemele oscilante deschise, iar frecvenţa procesului oscilant este condiţionată de valorile C şi L ale oscilatorului.

Ţinînd seamă că oscilaţiile pot fi asimilate cu procese politropice liniare de exponent $n = -1$, iar energiile volumice sînt precizate de relaţiile stabilite anterior, rezultă că energia specifică volumică a cîmpului electromagnetic este egală cu

$$w_{em} = w_e + w_m = \frac{1}{2} \varepsilon E^2 + \frac{1}{2} \mu H^2 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3}\right]$$

Ca urmare, fluxul de energie care străbate unitatea de suprafaţă în unitatea de timp este precizat de relaţia:

$$w_{em} \cdot c = \frac{1}{2} (\varepsilon E^2 + \mu H^2) c \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{\text{W}}{\text{m}^2}\right].$$

VI. Interacţiunea prin radiaţie termică

Radiaţiile termice au, ca şi celelalte radiaţii, o natură electromagnetică, adică, între altele, se propagă cu viteza luminii în vid ($\varepsilon_r = \mu_r = 1$).

Analiza interacţiunii prin radiaţie termică permite evidenţierea unei adiabate, caz particular al politropei generale, avînd o semnificaţie aparte în raport cu cele analizate anterior. Pentru a evidenţia această semnificaţie se ţine seamă că radiaţiile exercită o presiune, descoperită de Lebedev, care, conform legilor electrodinamicii, este precizată de relaţia:

$$p = \frac{u}{3} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right]$$

unde u reprezintă energia specifică volumică a radiației la echilibru.

Din ecuațiile celor două principii ale termodinamicii $T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$ rezultă că:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

astfel că întrucît $U = uV$ se ajunge la concluzia că:

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = 4u$$

iar după integrare se obține legea Stefan-Boltzmann:

$$u = \sigma T^4,$$

unde $\sigma = 7{,}64 \cdot 10^{-16}$ J/(m$^3 \cdot$K^4) reprezintă constanta de integrare determinată pe bază experimentală.

Observînd că $U = \sigma T^4 V$ se poate determina entropia radiației pe baza ecuației:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V}{T} = \frac{V\mathrm{d}u + (p+u)\,\mathrm{d}V}{T}$$

care conduce la:

$$S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\right]; \qquad s = \frac{4}{3}\sigma T^3 \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m^3 \cdot K}}\right]$$

Întrucît într-un proces adiabat reversibil S = ct., rezultă ecuația adiabatei radiației la echilibru:

$$V \cdot T^3 = \text{ct.}; \qquad pV^{\frac{4}{3}} = \text{ct.},$$

caracterizată printr-un exponent adiabatic, caz particular al exponentului politropic general, egal cu $k_r = 4/3$.

VII. Interacțiunea de magnetizare adiabată

S-a arătat că desfășurarea procesului de magnetizare este influențată de temperatura la care are loc procesul. Pentru a evidenția această influență se consideră o substanță peramagnetică supusă acțiunii unui cîmp de intensitate H variabilă. Pentru a stabili relația de legătură între H și B în condiții adiabate, se consideră ecuația primului principiu al termodinamicii sub forma generală:

$$\delta Q = C_n \mathrm{d}T = \mathrm{d}U + \delta L = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}x$$

unde C_n reprezintă capacitatea calorică politropică, J/K.

Considerînd $U = U(T, x)$, rezultă că:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T \mathrm{d}x$$

în care $C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x$ este capacitatea calorică a substanței pentru x = ct.

Ca urmare:

$$C_n \mathrm{d}T = C_x \mathrm{d}T + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T\right] \mathrm{d}x$$

Se aplică ultima relație pentru P = ct., astfel că:

$$C_n = C_P, \text{ iar } \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P$$

și rezultă:

$$C_P - C_x = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T\right]\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P$$

Ca urmare deci:

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = (C_n - C_x)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = (C_P - C_x)\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P$$

care conduce la ecuația diferențială:

$$\mathrm{d}T + \frac{C_P - C_x}{C_x - C_n}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P \mathrm{d}x = 0$$

Se consideră ecuația termică de stare sub forma generalizată:

$$T = T(P, x); \qquad \mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_x \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P \mathrm{d}x$$

Corelînd ultimele două ecuații diferențiale se ajunge la:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_x \mathrm{d}P + \frac{C_P - C_n}{C_x - C_n}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P \mathrm{d}x = 0$$

În condiții de izolare adiabată a substanței paramagnetice, se ține seama că $C_n = 0$, $P = H$, iar $x = B$, astfel că ultima ecuație devine:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_B \mathrm{d}H + \frac{C_H}{C_B}\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_H \mathrm{d}B = 0$$

Se notează prin $k_m = C_H/C_B$ exponentul adiabatic al substanței paramagnetice și, ca urmare, deci:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_B \mathrm{d}H + k_m \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_H \mathrm{d}B = 0$$

Pentru integrarea ecuației se ține seamă că $B = \mu H$, iar $\mu = C/T$, astfel că ecuația termică de stare magnetică devine $T = CH/B$, unde C este o constantă.

Ca urmare:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_B = \frac{C}{B}; \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_H = -C\frac{H}{B^2}$$

Deci, ecuația diferențială a magnetizării adiabate se scrie sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}H}{H} = k_m \frac{\mathrm{d}B}{B}; \qquad H \cdot B^{-k_m} = \text{ct.},$$

ceea ce reprezintă un caz particular al politropei magnetice generale HB^n = ct., în care $n = -k_m$.

VIII. Concluzii

1. În articol este dezvoltată o concepție originală prezentată într-o lucrare anterioară [1], potrivit căreia interacțiunile din sistemele fizice conservative pot fi descrise pe baza politropei generalizate Px^n = ct., în care $n \in (-\infty, +\infty)$ reprezintă un exponent politropic generalizat care definește gradul de intensitate al interacțiunii considerate. Energia de interacțiune poate fi determinată pe baza

lucrului politropic al forţei generalizate P corelat cu coordonata generalizată x de forma

$$L_{1-2} = -\frac{\Delta(Px)}{n-1},$$

unde Px reprezintă un potenţial generalizat.

2. Este analizată interacţiunea electrostatică, prin analogie cu cea gravitaţională, caracterizată, ca şi aceasta, prin exponentul politropic $n = 2$ avînd o semnificaţie geometrică axată pe ipoteza conform căreia fluxul liniilor de forţă ale intensităţii cîmpului electric E, ca şi a celui gravitaţional g este constant şi independent de raza sferei r în care se exercită acţiunea acestui cîmp creat de sarcina electrică sau de masa concentrată în centrul sferei.

3. Se demonstrează că interacţiunile de polarizare şi magnetizare sînt controlate pentru o serie de substanţe de politrope electrice şi magnetice liniare de exponent $n = -1$, în care intervin, în calitate de potenţiale, produse de mărimi intensive şi extensive de tipul ED şi HB asemănătoare cu produsul pV din termodinamică. Sînt deduse energiile acumulate în condiţii conservative de substanţele considerate, respectiv, de condensatoare şi solenoizi, asemănătoare cu cele care exprimă comportarea sistemelor mecanice elastice liniare.

4. Observînd structura relaţiei care exprimă legea Biot-Savart, se emite ipoteza conform căreia circulaţia vectorului H al intensităţii cîmpului magnetic creat de un curent de intensitate constantă este o mărime constantă, independent de raza cercului care sugerează linia de forţă a cîmpului magnetic. Se ajunge la constatarea că această lege reprezintă o politropă de exponent $n = 1$; în acest mod şi interacţiunea electrodinamică a doi curenţi care stă la baza definirii amperului ca unitate fundamentală a sistemului internaţional de unităţi de măsură este descrisă de o politropă de exponent $n = 1$.

5. Se evidenţiază posibilitatea definirii cîmpului electromagnetic prin superpoziţia politropelor electrică şi magnetică liniare de exponenţi $n = -1$, care conduce la stabilirea energiei care caracterizează acest cîmp generat de sisteme oscilante. Este dedusă ecuaţia adiabatei radiaţiei termice la echilibru caracterizate printr-un exponent adiabatic constant şi egal cu 4/3.

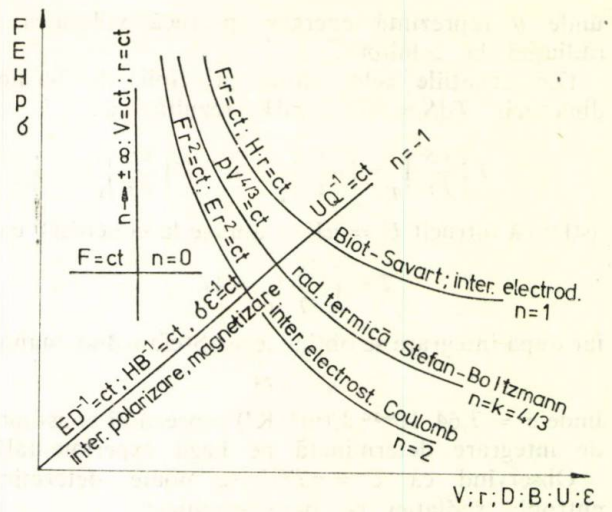


Fig. 14.

6. Este prezentată ecuaţia adiabatei de magnetizare a unei substanţe paramagnetice demonstrată pe baza lucrului politropic generalizat de forma Pdx şi care reprezintă un caz particular al politropei magnetice $HB^n = \text{ct}$.

7. Prin particularizarea politropei $Px^n = \text{ct}$. sînt evidenţiate într-o singură diagramă (fig. 14), cazurile reprezentative ale interacţiunilor conservative din sistemele fizice şi tehnice caracterizate prin diferite grade de intensitate, luate în considerare prin exponentul politropic generalizat $n \in (-\infty, +\infty)$.

Bibliografie

1. RADCENCO, V. Rev. Chim. (Bucureşti) **40**, nr. 9–10 1989, p. 817.
2. BAZAROV, I. P., „Termodinamika", Izd,. fiz. mat. lit., Moscova, 1961.
3. SÎCEV, V. V. „Slojnîe termodinamiceskie sistemî. „Izd. Energhia, Moscova, 1977.
4. ŞUBIN, A. S. „Kurs obşcei fiziki". Izd. Visşaia şkola, Moscova, 1976.

Intrat în redacţie: 6.II.1989

brevete

PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI ANCOLANT PE BAZĂ DE COPOLIMER ACRILIC PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ

Brevet R.S.R. nr. 96241

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui ancolant sintetic acrilic, utilizat la apretarea firelor textile, sintetice (poliester, poliamidă, acetat, triacetat) destinate ţeserii.

Conform procedeului descris, ses upune copolimerizării în soluţie un amestec de monomeri constituiţi din 20–35% acid acrilic sau metacrilic, 70–40% acrilat de butil şi 10–25% acrilonitril, în prezenţă de iniţiator radicalic cunoscut şi în mediu de alcool etilic, după care copolimerul astfel obţinut se neutralizează cu NaOH, în raport stoichiometric pentru a fi uşor solubil în apă.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

– se obţine un ancolant sintetic acrilic în soluţie alcool-apoasă, diluabil la infinit cu apă rece:

– filmul obţinut în condiţii standard prezintă un tuşeu moale şi elastic, o bună solubilitate în apă şi o bună aderenţă pe fire sintetice.

Cerere de brevet nr. 124906
Data înregistrării: 02.10.86
Data publicării: 26.01.89
Int. Cl.[4]: C08F220/18; D06M15/00

Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice Mediaş.
Titular: Întreprinderea Chimică Rîşnov.

ALEXANDRU WOINAROSCHY
STELICĂ DUMITRAȘCU

Analiza stabilității reactoarelor cu curgere cu deplasare

C.Z.: 66.023.23

Sînt descrise două metode de analiză a stabilității unui reactor cu curgere cu deplasare ce prezintă importanță industrială, respectiv, reactorul de oxidare a ortoxilenului la anhidrida ftalică. Acesta este aproximat printr-o serie de șase reactoare cu amestecare perfectă. Se studiază comparativ rezultatele obținute la determinarea regiunii de stabilitate asimptotică (RSA), atît prin integrarea numerică cu diferite condiții inițiale a sistemului celor 18 ecuații diferențiale ce descriu regimul nestaționar al procesului, cît și prin metoda Liapunov combinată cu teorema Krasovskii.

Two methods of analysis of a drift flow reactor stability which has industrial importance, that is the reactor for ortho-xylene oxidation to phthalic anhydride. This is approximated by a series of six reactors with perfect mixing. The results obtained in determining the asimptotic stability region (ASR) are comparatively studied both by numerical integration with different initial conditions of the system of the 18 differential equations which describe the nonstationary regime of the process and by the Liapunov method combined with the Krasovskii theoreme.

Описаны два метода анализа стабильности реактора с течением со смещением, имеющего промышленное значение, а именно реактора окисления орто-ксилола во фталевый ангидрид. Этот реактор приближённо описывается, как серия из шести реакторов с совершенным перемешиванием. Изучаются сравнительно результаты, полученные при определении области асимптотической устойчивости, как путем числового интегрирования при различных первоначальных условиях, системы 18-и дифференциальных уравнений, описывающих нестационарный режим процесса, так и при помощи метода Ляпунова, комбинированного с теоремой Красовского.

Desfășurarea reacțiilor puternic exoterme în interiorul reactoarelor chimice industriale implică, în scopul unei corecte proiectări și exploatări, analiza stabilității regimurilor de funcționare la apariția de perturbații ale parametrilor de operare (temperatura și compoziția alimentării, temperatura agentului termic etc.). Această analiză poate fi condusă în două variante diferite:

— O primă modalitate constă în integrarea numerică a sistemului de ecuații diferențiale neliniare corespunzătoare modelului respectivului reactor în regim nestaționar. În cazul reactoarelor cu curgere cu deplasare sistemul este format din ecuații cu derivate parțiale (în raport cu coordonatele spațială și, respectiv, temporală), soluționările fiind dificile și implicînd un volum de calcul apreciabil. O posibilitate de simplificare a acestei abordări a analizei stabilității constă în aproximarea reactorului cu curgere cu deplasare printr-o serie de reactoare cu amestecare perfectă. În consecință, ecuațiile modelului vor deveni diferențiale ordinare, în schimbul eliminării coordonatei axiale crescînd corespunzător numărul total de ecuații. Aceasta poate fi destul de însemnat în cazul în care au loc reacții multiple sau cînd discretizarea corectă a reactorului cu deplasare necesită aproximarea printr-o serie cu un număr apreciabil de reactoare cu amestecare perfectă. Faptul respectiv, combinat cu necesitatea unui număr mare de simulări, constituie latura nefavorabilă a acestei variante de analiză a stabilității.

— Cea de-a doua modalitate constă în identificarea anumitor proprietăți ale sistemului de ecuații diferențiale ordinare (deci, corespunzătoare seriei de reactoare cu amestecare perfectă ce aproximează reactorul cu deplasare) prin care se determină un anumit domeniu de stabilitate. Reprezentativă în acest sens este utilizarea funcției Liapunov în modul indicat de K r a s o v s k i i [1]. Așa cum va rezulta și din cele ce urmează, această abordare prezintă avantajul reducerii volumului de calcul în raport cu simularea directă, însă sînt determi-

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY și ing. STELICĂ DUMITRAȘCU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

nate domenii de stabilitate mai restrînse decît cele reale.

Confruntarea celor două variante de analiză de stabilitate este făcută în cadrul de față pentru un reactor industrial, cel de obținere a anhidridei ftalice prin oxidarea catalitică a *o*-xilenului.

Modelul matematic al reactorului de oxidare a *o*-xilenului

Modelul cinetic al oxidării catalitice a *o*-xilenului propus de F r o m e n t [2] constă în următorul sistem de reacții:

$$C_8H_{10} + 3O_2 \xrightarrow{k_1} C_8H_4O_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$C_8H_4O_3 + \frac{15}{2} O_2 \xrightarrow{k_2} 8CO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

$$C_8H_{10} + \frac{21}{2} O_2 \xrightarrow{k_3} 8CO_2 + 5H_2O \quad (3)$$

Utilizînd indicii A pentru *o*-xilen, B — pentru anhidrida ftalică și O — pentru oxigen, expresiile vitezelor de reacție sînt:

$$r_1 = k_1 p_A p_O \rho_{cat} = k_1 P^2 y_A y_O \rho_{cat} \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 p_B p_O \rho_{cat} = k_2 P^2 y_B y_O \rho_{cat} \quad (5)$$

$$r_3 = k_3 p_A p_O \rho_{cat} = k_3 P^2 y_A y_O \rho_{cat} \quad (6)$$

unde constantele de viteză se exprimă prin relațiile:

$$k_1 = 4{,}12\ 10^8 \exp\ [-13\ 500/(T + 273)] \quad (7)$$

$$k_2 = 1{,}15\ 10^9 \exp\ [-15\ 500/(T + 273)] \quad (8)$$

$$k_3 = 1{,}73\ 10^8 \exp\ [-14\ 300/(T + 273)] \quad (9)$$

Ținînd cont de relația de transformare a fracțiilor molare y_i în concentrații molare c_i:

$$y_i = c_i \frac{R\,T}{P} \qquad i = A, B \quad (10)$$

se rescriu expresiile vitezelor de reacție în funcție de concentrațiile c_A și c_B:

$$r_1 = k_1\, T\, P\, R\, y_O\, \rho_{cat}\, c_A \quad (11)$$

$$r_2 = k_2\, T\, P\, R\, y_O\, \rho_{cat}\, c_B \quad (12)$$

$$r_3 = k_3\, T\, P\, R\, y_O\, \rho_{cat}\, c_A \quad (13)$$

în care oxigenul (aer) fiind în mare exces se consideră y_O constant.

Ecuațiile de conservare a *o*-xilenului și anhidridei ftalice scrise pentru un element infinitezimal de lungime dl de reactor cu deplasare sînt:

$$\frac{D_v}{S}\frac{dc_A}{dl} = -r_1 - r_3 \quad (14)$$

$$\frac{D_v}{S}\frac{dc_B}{dl} = r_1 - r_2 \quad (15)$$

Înlocuind debitul volumetric prin raportul dintre cel masic și densitatea ρ, unde aceasta se exprimă prin legea gazului ideal:

$$\rho = \frac{P\overline{M}}{RT} \quad (16)$$

după substituirea relațiilor (11) — (13) în relațiile (14) — (15) și rearanjare, rezultă:

$$\frac{dc_A}{dl} = \frac{P^2\,\overline{M}\,\rho_{cat}\,y_O}{D_m/S}(k_1 + k_3)\,c_A \quad (17)$$

$$\frac{dc_B}{dl} = \frac{P^2\,\overline{M}\,\rho_{cat}\,y_O}{D_m/S}(k_1\,c_A - k_2\,c_B) \quad (18)$$

La cele două ecuații anterioare se adaugă cea corespunzătoare bilanțului termic pentru un element infinitezimal de reactor cu deplasare cu diametrul d_t și lungimea dl:

$$\frac{D_m}{S} c_p \frac{dT}{dl} = -\Delta H_1 r_1 - \Delta H_2 r_2 - \Delta H_3 r_3 - \frac{4K_T}{d_t}(T - T_a) \quad (19)$$

După substituirea expresiilor de viteză de reacție conform relațiilor (11) — (13) și rearanjare, expresia anterioară devine:

$$\frac{dT}{dl} = \frac{P\,R\,\rho_{cat}\,y_O}{c_p\,D_m/S} T(-\Delta H_1 k_1 c_A - \Delta H_2 k_2 c_B - \Delta H_3 k_3 c_A) - \frac{4K_T}{d_t\,c_p\,D_m/S}(T - T_a) \quad (20)$$

Simularea diferitelor regimuri de funcționare a reactorului cu deplasare s-a făcut prin integrarea numerică cu metoda Runge-Kutta de ordinul III a sistemului de ecuații diferențiale (17), (18) și (20).

Valorile parametrilor constanți sînt cele utilizate de R a s e [3] în studiul de caz referitor la reactorul de obținere a anhidridei ftalice, și anume: $y_{A_0} = 0{,}0093$; $y_O = 0{,}208$; $D_m/S = 4684$ kg/m²h; $\overline{M} = 29{,}48$ kg/kmol; $\rho_{cat} = 1\,300$ kg/m³; $d_{cat} = 0{,}003$ m; $c_p = 0{,}25$ kcal/kg.grd; $K_T = 82{,}7$ kcal/m²h.grd; $d_t = 0{,}025$ m; $P = 1$ atm.

Integrarea numerică a ecuațiilor modelului reactorului pentru diferite valori ale temperaturii de intrare a reactanților T_O a pus în evidență existența unui fenomen de sesitivitate parametrică, reprezentat în figura 1.

Creșterea temperaturii alimentării favorizează creșterea conversiei totale a *o*-xilenului (fig. 2), însă are efectul nedorit al scăderii selectivității în anhidrida ftalică (fig. 3). Temperatura agentului de răcire T_a (baia de săruri topite) a fost considerată în toate simulările egală cu temperatura T_O a alimentării.

Simulările efectuate au pus în evidență intensificarea pronunțată a sensitivității parametrice la temperaturi ale alimentării de la 362°C în sus; astfel, la temperatura alimentării de 363°C, diferența maximă de temperatură față de intrarea în reactor este de 33,1°C; o creștere în continuare cu 2° a alimentării ridică valoarea temperaturii frontului cald cu 16,8°.

În consecință, s-a propus determinarea domeniilor de perturbații de temperaturi și concentrații pentru care există stabilitatea stării staționare, respectiv a regiunilor de stabilitate asimptotică (*RSA*).

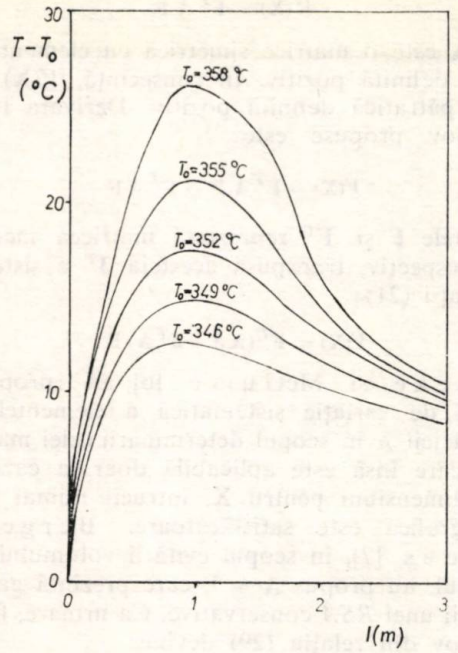


Fig. 1. Influența temperaturii alimentării asupra creșterii temperaturii din reactor.

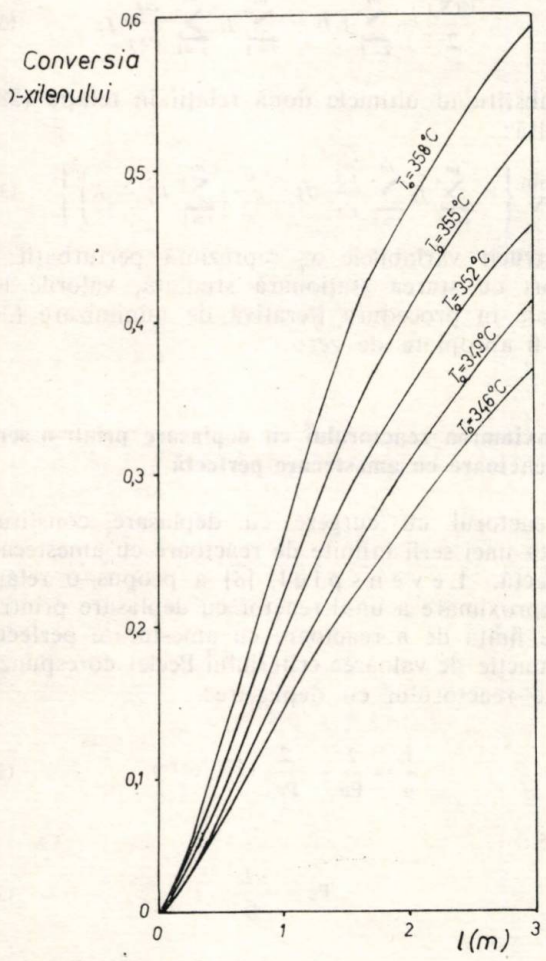


Fig. 2. Influența temperaturii alimentării asupra conversiei totale a *o*-xilenului.

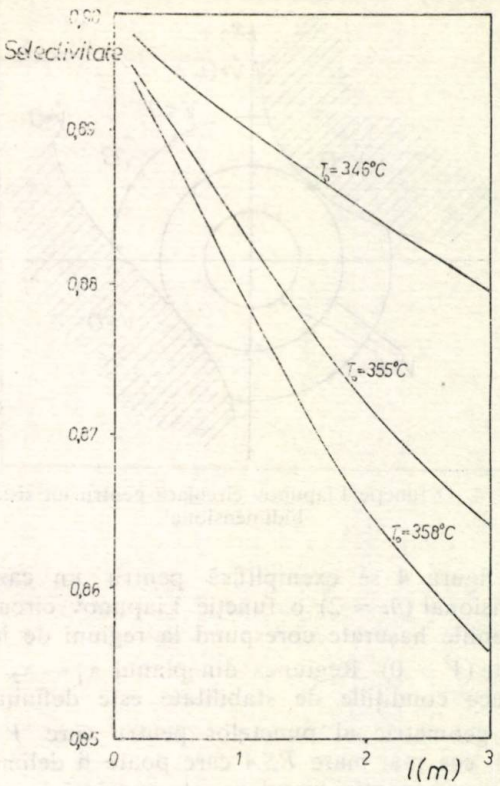


Fig. 3. Influența temperaturii alimentării asupra selectivității *o*-xilenului în anhidridă ftalică.

Metoda funcției Liapunov și teorema Krasovskii

Se consideră că evoluția în timp a unui proces supus perturbațiilor $\mathbf{X}(t)$ este descrisă prin sistemul de ecuații diferențiale ordinare:

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \dot{\mathbf{X}} = \mathbf{F}(\mathbf{X}) \tag{21}$$

$\mathbf{X}$ și, respectiv, $\mathbf{F}$ fiind vectori m-dimensionali.

Aplicarea metodei directe a lui Liapunov constă în alegerea unei funcții definită pozitiv $V(\mathbf{X}) = K_i$, unde K_i sînt constante numerice, și reprezentarea traiectoriei sistemului în raport cu aceasta. Funcția Liapunov $V(\mathbf{X})$ reprezintă ecuația unei serii de contururi concentrice în spațiul m-dimensional (hipercercuri, hiperelipse etc.) descrescătoare, tinzînd către zero la starea staționară. Dacă sistemul evoluează în timp după o traiectorie care intersectează contururi $V(\mathbf{X})$ cu raza din ce în ce mai mică, sau, algebric, dacă $dV/dt < 0$, starea staționară respectivă este stabilă.

Analitic, o funcție Liapunov $V(\mathbf{X})$ trebuie să îndeplinească următoarele condiții [4]:

$$V(\mathbf{X}) > 0 \text{ pentru } \mathbf{X} \neq 0 \tag{22}$$

$$V(\mathbf{X}) = 0 \text{ pentru } \mathbf{X} = 0 \tag{23}$$

$$\frac{dV}{dt} = \dot{V} \leqslant 0 \text{ pentru } \mathbf{X} \neq 0 \tag{24}$$

$$\lim_{\|\mathbf{X}\| \to \infty} V(\mathbf{X}) = \infty \tag{25}$$

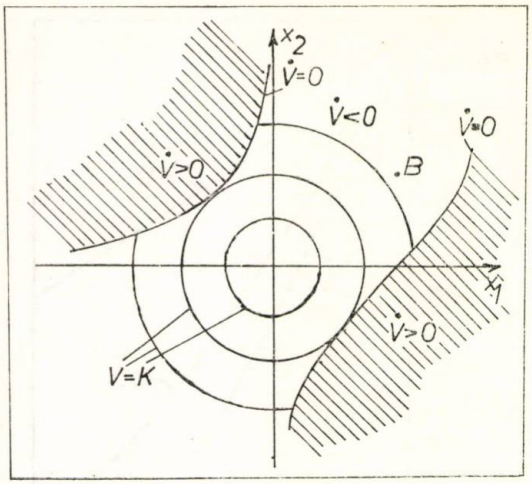


Fig. 4. O funcție Liapunov circulară pentru un sistem bidimensional.

În figura 4 se exemplifică pentru un caz bidimensional ($m = 2$) o funcție Liapunov circulară. Domeniile haşurate corespund la regiuni de instabilitate ($\dot{V} > 0$). Regiunea din planul $x_1 - x_2$ care satisface condițiile de stabilitate este definită de locul geometric al punctelor pentru care $\dot{V} = 0$. Astfel, cea mai mare *RSA* care poate fi delimitată cu ajutorul funcției circulare este cuprinsă în cercul tangent la curba $\dot{V} = 0$. Există anumite regiuni în afara cercului tangent din care traiectoriile evoluează spre cercuri cu raza descrescătoare, însă nu există o garanție că o traiectorie care pornește, de exemplu, din punctul *B* (fig. 4) nu va intra în zona interzisă $\dot{V} > 0$ și se va depărta de origine. Prin urmare, numai despre regiunea cuprinsă în cercul tangent menționat se poate garanta că este o *RSA*. De aici, nu trebuie să se tragă concluzia că sistemul nu este stabil față de perturbații corespunzătoare regiunii din afara cercului tangent, ci numai că, pentru funcția Liapunov aleasă, nu se poate stabili cu certitudine caracterul stabilității respectivei regiuni. Deci, mărimea *RSA* depinde de funcția Liapunov aleasă.

Analitic, determinarea celei mai mari *RSA* pentru o funcție Liapunov aleasă corespunde, conform celor anterior expuse, următoarei probleme de extrem:

$$\min_{\mathbf{X}} [-\dot{V}(\mathbf{X})] \tag{26}$$

cu restricția:

$$V(\mathbf{X}) = K \tag{27}$$

Aceasta poate fi transformată, aplicînd metoda funcției de penalizare [5], în următoarea problemă fără restricții:

$$\min_{\mathbf{X}} \{-\dot{V}(\mathbf{X}) + C[V(\mathbf{X}) - K]^2\} \tag{28}$$

unde C reprezintă o constantă de penalizare pozitivă.

K r a s o v s k i i [1] a propus și a demonstrat următoarea formă a funcției Liapunov:

$$V(\mathbf{X}) = \mathbf{F}^T \mathbf{A}\, \mathbf{F} \tag{29}$$

unde $\mathbf{A}$ este o matrice simetrică cu elemente constante, definită pozitiv. În consecință, $V(\mathbf{X})$ are o formă pătratică definită pozitiv. Derivata funcției Liapunov propuse este:

$$\dot{V}(\mathbf{X}) = \mathbf{F}^T \mathbf{A}\, \dot{\mathbf{F}} + \dot{\mathbf{F}}^T \mathbf{A}\, \mathbf{F} \tag{30}$$

Derivatele $\dot{\mathbf{F}}$ și $\dot{\mathbf{F}}^T$ reprezintă matricea iacobiană $\mathbf{J}$ și, respectiv, transpusa acesteia $\mathbf{J}^T$ a sistemului de ecuații (21):

$$\dot{V}(\mathbf{X}) = \mathbf{F}^T (\mathbf{A}\, \mathbf{J} + \mathbf{J}^T \mathbf{A})\, \mathbf{F} \tag{31}$$

L u e c k e și McG u i r e [6] au propus o metodă de variație sistematică a elementelor a_{ij} ale matricii $\mathbf{A}$ în scopul determinării celei mai mari *RSA*, care însă este aplicabilă doar la cazuri cu două dimensiuni pentru $\mathbf{X}$, întrucît numai procedura grafică este satisfăcătoare. B e r g e r și L a p i d u s [7], în scopul evitării volumului mare de calcul, au propus $\mathbf{A} = \mathbf{I}$, care prezintă garanția obținerii unei *RSA* conservative. Ca urmare, funcția Liapunov din relația (29) devine:

$$V(\mathbf{X}) = \mathbf{F}^T \mathbf{F} = \sum_{i=1}^{m} f_i^2 \tag{32}$$

iar:

$$\frac{\dot{V}(\mathbf{X})}{2} = \sum_{i=1}^{m} f_i \dot{f}_i = \sum_{i=1}^{m} f_i \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial f_i}{\partial x_j} f_j \tag{33}$$

Substituind ultimele două relații în relația (28), rezultă:

$$\min_{\mathbf{X}} \left\{ -\sum_{i=1}^{m} f_i \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial f_i}{\partial x_j} f_j + \frac{C}{2} \left(\sum_{i=1}^{m} f_i^2 - K \right)^2 \right\} \tag{34}$$

Întrucît variabilele x_i reprezintă perturbații în raport cu starea staționară studiată, valorile lor inițiale în procedura iterativă de minimizare (34) vor fi apropiate de zero.

Aproximarea reactorului cu deplasare printr-o serie de reactoare cu amestecare perfectă

Reactorul cu curgere cu deplasare constituie limita unei serii infinite de reactoare cu amestecare perfectă. L e v e n s p i e l [8] a propus o relație de aproximare a unui reactor cu deplasare printr-o serie finită de n reactoare cu amestecare perfectă, în funcție de valoarea criteriului Peclet corespunzătoare reactorului cu deplasare:

$$\frac{1}{n} = \frac{2}{\mathrm{Pe}} - \frac{2}{\mathrm{Pe}^2} (1 - \mathrm{e}^{-\mathrm{Pe}}) \tag{35}$$

unde:

$$\mathrm{Pe} = \frac{uL}{D} \tag{36}$$

Pentru aplicația numerică din cadrul acestei lucrări s-a obținut Pe = 10,81, ceea ce, în confor-

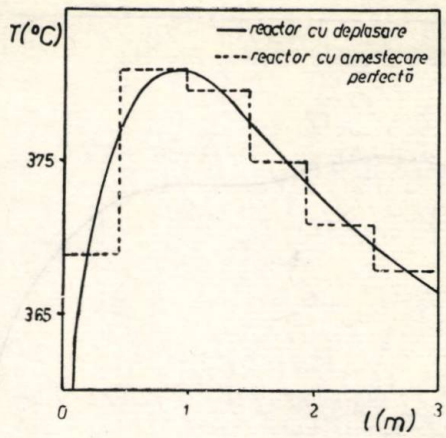


Fig. 5. Variația temperaturii în lungul reactorului cu deplasare și în seria corespunzătoare de reactoare cu amestecare perfectă.

mitate cu relația (35), conduce la $n = 6$ reactoare cu amestecare perfectă.

În figura 5 s-a reprezentat variația temperaturii în lungul reactorului cu deplasare, obținută prin integrarea ecuațiilor diferențiale (17), (18) și (20), precum și cea corespunzătoare seriei de 6 reactoare cu amestecare perfectă, obținută în baza ecuațiilor caracteristice ale acesteia (ce vor fi expuse în continuare). Se observă aproximarea satisfăcătoare a reactorului cu deplasare prin respectiva serie de 6 reactoare cu amestecare perfectă.

Modelul matematic al seriei de reactoare cu amestecare perfectă în regim nestaționar

Ecuațiile de conservare de masă (scrise pentru *o*-xilen și anhidridă ftalică) și căldură în regim nestaționar pentru reactorul j din seria de reactoare cu amestecare perfectă au următoarele expresii:

$$V_{R_j}\frac{dc_{A_j}}{dt} = D_{V_j}\left(c_{A_{j-1}} - c_{A_j}\right) - V_{R_j}\left(r_{1_j} + r_{3_j}\right) \quad j = 1\,..\,n \tag{37}$$

$$V_{R_j}\frac{dc_{B_j}}{dt} = D_{V_j}\left(c_{B_{j-1}} - c_{B_j}\right) + V_{R_j}\left(r_{1_j} - r_{2_j}\right) \quad j = 1\,..\,n \tag{38}$$

$$\rho V_{R_j} c_p \frac{dT_j}{dt} = D_{V_j}\rho\, c_p\,(T_{j-1} - T_j) + \left(-\Delta H_1 r_{1_j} - \right.$$

$$\left. - \Delta H_2 r_{2_j} - \Delta H_3 r_{3_j}\right) V_{R_j} - K_T A_{T_j}(T_j - T_a) \quad j = 1..n \tag{39}$$

Împărțind relațiile (37) și (38) cu V_{R_j}, iar relația (39) cu $\rho V_{R_j} c_p$, acestea devin:

$$\frac{dc_{A_j}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(c_{A_{j-1}} - c_{A_j}\right) - \left(r_{1_j} + r_{3_j}\right) \quad j = 1..n \tag{40}$$

$$\frac{dc_{B_j}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(c_{B_{j-1}} - c_{B_j}\right) + \left(r_{1_j} - r_{2_j}\right) \quad j = 1..n \tag{41}$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_{j-1} - T_j) + \frac{1}{\rho c_p}\left(-\Delta H_1 r_{1_j} - \Delta H_2 r_{2_j} - \right.$$

$$\left. - \Delta H_3 r_{3_j}\right) - \frac{4K_T}{d_t\,\rho\, c_p}(T_j - T_a) \quad j = 1..n \tag{42}$$

În relațiile anterioare s-a ținut cont de faptul că volumele V_{R_j} ale reactoarelor cu recirculare din serie sînt egale, iar debitul volumetric D_{V_j} poate fi, datorită excesului de aer, considerat constant, astfel că pentru orice j se poate scrie:

$$\tau = \frac{V_{R_j}}{D_{V_j}} \tag{43}$$

În relația (42) s-a substituit:

$$\frac{A_{T_j}}{V_{R_j}} = \frac{\pi\, d_t\, l_j\, n_t}{\frac{\pi\, d_t^2}{4} l_j\, n_t} = \frac{4}{d_t} \tag{44}$$

În regim staționar, derivatele dc_{A_j}/dt, dc_{B_j}/dt și dT_j/dt sînt nule. În acest caz relațiile (40) — (42) devin:

$$0 = \frac{1}{\tau}\left(c^s_{A_{j-1}} - c^s_{A_j}\right) - \left(r^s_{1_j} + r^s_{3_j}\right) \quad j = 1\,..\,n \tag{45}$$

$$0 = \frac{1}{\tau}\left(c^s_{B_{j-1}} - c^s_{B_j}\right) + \left(r^s_{1_j} - r^s_{2_j}\right) \quad j = 1\,..\,n \tag{46}$$

$$0 = \frac{1}{\tau}\left(T^s_{j-1} - T^s_j\right) + \frac{1}{\rho c_p}\left(-\Delta H_1 r^s_{1_j} - \Delta H_2 r^s_{2_j} - \right.$$

$$\left. - \Delta H_3 r^s_{3_j}\right) - \frac{4\,K_T}{d_t\,\rho\, c_p}\left(T^s_j - T_a\right) \quad j = 1\,..\,n \tag{47}$$

indicii superiori s indicînd valorile constante corespunzătoare regimului staționar.

Se notează perturbațiile de concentrații și temperatură față de regimul staționar, după cum urmează:

$$x_{1_j} = c_{A_j} - c^s_{A_j} \quad j = 1\,..\,n \tag{48}$$

$$x_{2_j} = c_{B_j} - c^s_{B_j} \quad j = 1\,..\,n \tag{49}$$

$$x_{3_j} = T_j - T^s_j \quad j = 1\,..\,n \tag{50}$$

Prin scăderea corespunzătoare a relațiilor (45) — (47) din relațiile (40) — (42) și ținînd cont de relațiile de definiție (48) — (50) și de faptul că prin diferențierea acestora se poate scrie:

$$dx_{1_j} = dc_{A_j} \quad j = 1\,..\,n \tag{51}$$

$$dx_{2_j} = dc_{B_j} \quad j = 1\,..\,n \tag{52}$$

$$dx_{3_j} = dT_j \quad j = 1\,..\,n \tag{53}$$

rezultă:

$$\frac{dx_{1_j}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(x_{1_{j-1}} - x_{1_j}\right) - \left(r_{1_j} + r_{3_j} - r^s_{1_j} - r^s_{3_j}\right) \equiv$$

$$\equiv f_{1_j} \quad j = 1\,..\,n \tag{54}$$

$$\frac{dx_{2_j}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(x_{2_{j-1}} - x_{2_j}\right) + \left(r_{1_j} - r_{2_j} - r^s_{1_j} + r^s_{2_j}\right) \equiv$$

$$\equiv f_{2_j} \quad j = 1 \ldots n \tag{55}$$

$$\frac{dx_{3_j}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(x_{3_{j-1}} - x_{3_j}\right) +$$

$$+\frac{1}{\rho\, c_p}\left[-\Delta H_1\left(r_{1_j} - r^s_{1_j}\right) - \Delta H_2\left(r_{2_j} - r^s_{2_j}\right) -\right.$$

$$\left. - \Delta H_3\left(r_{3_j} - r^s_{3_j}\right)\right] - \frac{4K_T}{d_t\, \rho\, c_p} x_{3_j} \equiv f_{3_j} \quad j = 1 \ldots n \tag{56}$$

Sistemul de $3n$ ecuaţii diferenţiale ordinare (54) — (56) este de forma relaţiei (21), ceea ce permite analiza stabilităţii prin intermediul funcţiei Liapunov şi al teoremei Krasovskii, în modul anterior expus.

Rezultate şi discuţii

Regimul staţionar a fost considerat pentru următoarele condiţii iniţiale: $c^s_{A_0} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³ (corespunzător la $y_{A_0} = 0{,}0093$); $c^s_{B_0} = 0$ şi $T^s_0 =$ $= 357$°C. Din sistemul de ecuaţii algebrice (45) — (47) s-au determinat celelalte valori pentru regimul staţionar, respectiv $c^s_{A_j}$, $c^s_{B_j}$, T^s_j şi, corespunzător, $r^s_{1_j}$, $r^s_{2_j}$ şi $r^s_{3_j}$ pentru $j = 1 \ldots 6$, obţinîndu-se expresiile funcţiilor f_{1_j}, f_{2_j} şi f_{3_j}. După înlocuirea acestora în relaţia (34), s-a trecut la rezolvarea respectivei probleme de minimizare, ce conţine 18 variabile (corespunzătoare celor 3×6 perturbaţii x_{1_j}, x_{2_j}, x_{3_j} unde $j = 1 \ldots 6$). Întrucît expresiile derivatelor funcţiei de penalizare (34) pot fi obţinute în formă analitică, s-a folosit eficienta metodă Davidon-Fletcher-Powell [9], respectiv subrutina DFP [10].

O problemă delicată constă în alegerea valorii iniţiale a constantei Liapunov K. O valoare prea mare a acesteia corespunde intersectării domeniului regiunilor de instabilitate (fig. 4) şi atunci trebuie redusă pe parcursul iteraţiilor de minimizare. O valoare prea mică implică un volum sporit de calcul (respectiv de iteraţii de minimizare). În această lucrare s-a ales ca valoare iniţială $K = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$, pentru care s-a realizat condiţia $\dot{V} < 0$. După fiecare procedură completă de minimizare a funcţiei (34), valoarea constantei K s-a majorat cu 1% pînă la atingerea condiţiei de limită a *RSA*, adică $\dot{V} = 0$. Această evoluţie este prezentată în figura 6. Constantei de penalizare C i se impune o valoare pozitivă foarte mare (în aplicaţia de faţă de ordinul a 10^{16}).

La atingerea condiţiei $\dot{V} = 0$, valorile perturbaţiilor **X** corespunzătoare minimului funcţiei de penalizare (34) definesc domeniul maxim al *RSA* pentru funcţia Liapunov propusă. În general, datorită formei particulare a acesteia, domeniul de stabilitate astfel determinat este mai mic decît cel real.

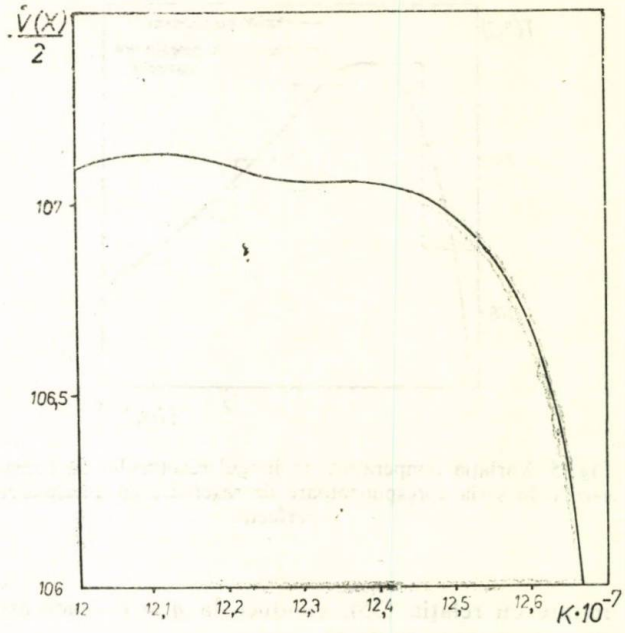


Fig. 6. Variaţia derivatei funcţiei Liapunov $\dot{V}(X)$ cu constanta K.

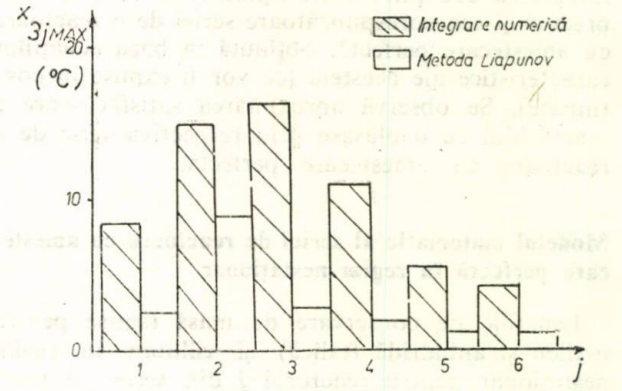


Fig. 7. Perturbaţiile maxime admisibile de temperatură determinate prin integrare numerică şi prin metoda Liapunov.

În figura 7 sînt prezentate perturbaţiile maxime admisibile de temperatură determinate prin metoda Liapunov, comparativ cu cele stabilite prin integrarea numerică a sistemului ecuaţiilor (54) — (56). Respectivele integrări s-au făcut cu combinaţii de condiţii iniţiale $(x_{1_j})_0$, $(x_{2_j})_0$, $(x_{3_j})_0$ diferite, cu valori crescătoare, pînă ce se constată că perturbaţiile cresc în timp. Fiind necesară integrarea numerică a unui sistem de 18 ecuaţii diferenţiale neliniare, cu diferite combinaţii de condiţii iniţiale, volumul de calcul este apreciabil.

Din figura 7 se observă că, pentru păstrarea stabilităţii, metodei Liapunov îi corespunde o variaţie maximă a temperaturii de intrare în reactor T_0 de numai 2,34° (de la 357 la 359,34°C), în timp ce prin simulare s-a stabilit această limită la 8,74° (respectiv, pînă la temperatura de 365,74°C), compoziţia alimentării fiind cea impusă regimului staţionar considerat.

Rezultate similare s-au obţinut şi pentru perturbaţiile corespunzătoare concentraţiilor.

Concluzii

Aplicarea metodei Liapunov în forma propusă de Krasovskii la analiza stabilităţii unui reactor cu curgere cu deplasare, aproximat printr-o serie de reactoare cu amestecare perfectă, permite stabilirea unor regiuni de stabilitate asimptotică, de regulă mai restrînse decît cele reale. Această concluzie este în concordanţă cu rezultatele obţinute de Berger şi Lapidus [7]. Ulterioare modificări ale funcţiei Liapunov pot conduce, eventual, la domenii de stabilitate mai largi. Integrarea numerică repetată a sistemului de ecuaţii diferenţiale ce descriu procesul în regim nestaţionar duce la determinarea unor *RSA* extinse, dar cu preţul unui volum apreciabil de calcul.

Notaţii

$\mathbf{A}$ — matrice simetrică definită pozitiv
A_T — aria suprafeţei de transfer termic, m²
C — constanta de penalizare
c — concentraţia molară, kmol/m³
c_p — căldura specifică medie a amestecului de gaze din reactor, kcal/kg·grd
D — coeficientul de difuziune axială, m²/h
D_m — debitul masic, kg/h
D_V — debitul volumetric, m³/h
d_t — diametrul granulei de catalizator, m
d — diametrul ţevii reactorului tubular, m
$\mathbf{F}$ — vector conţinînd funcţiile $f_1 \ldots f_m$ definit în relaţia (21)
$\dot{\mathbf{F}}$ — derivatele în raport cu timpul ale lui $\mathbf{F}$
$\Delta H_1 \div \Delta H_3$ — entalpia reacţiilor (1)—(3), kcal/kmol
$\mathbf{I}$ — matricea unitate
$\mathbf{J}$ — matricea iacobiană a sistemului de ecuaţii (21)
K — constanta Liapunov
K_T — coeficientul total de transfer termic, kcal/m²h·grd
$k_1 \div k_3$ — constantele de viteză ale reacţiilor (1)—(3), kmol/(a·m²·h·kg cat)
l — lungimea curentă a reactorului, m
L — lungimea totală a reactorului, m
m — dimensiunea vectorilor $\mathbf{X}$ şi $\mathbf{F}$
M — masa moleculară medie a amestecului de gaze din reactor, kg/kmol
n — numărul total de reactoare cu amestecare perfectă
n_t — numărul de ţevi ale reactorului tubular
P — presiunea totală medie din reactor, atm
p — presiunea parţială, atm
Pe — criteriul Peclet
R — constanta gazului ideal
$r_1 \div r_3$ — vitezele reacţiilor (1)—(3), kmol/m³h
S — secţiunea transversală totală a reactorului tubular, m²
T — temperatura amestecului de gaze din reactor, °C
T_a — temperatura agentului termic, °C
t — timpul, h
u — viteza fictivă de curgere a amestecului de gaze în reactorul cu deplasare, m/h
V — funcţia Liapunov
$\dot{V}$ — derivata în raport cu timpul a funcţiei Liapunov
V_R — volumul de reacţie, m³
$\mathbf{X}$ — vector conţinînd perturbaţiile $x_1 \ldots x_m$
$\dot{\mathbf{X}}$ — derivatele în raport cu timpul ale lui $\mathbf{X}$
y — fracţia molară
ρ — densitatea amestecului de gaze din reactor, kg/m³
ρ_{cat} — densitatea în vrac a catalizatorului, kg/m³
$\bar{\tau}$ — durata medie de staţionare, h

Indici inferiori

A — *o*-xilen
B — anhidridă ftalică
O — oxigen
j — reactorul j din serie

Indici superiori

s — valoare la regim staţionar
T — vector sau matrice transpusă

Bibliografie

1. KRASOVSKII, N., Prikl. Mat. Mech., **18**, 1954, p. 735.
2. FROMENT, G. F. Ind. Eng. Chem., **59**, 1967, p. 21.
3. RASE, H. F., „Chemical Reactor Design for Process Plants", **2**, John Wiley, New-York, 1978.
4. LA SALLE Jr., „Stability by Liapunov's Direct Method", Academic Press, New-York, 1961.
5. FIACCO, R. V. şi Mc CORMICK, G. P., Manag. Sci., **10**, 1964, p. 601.
6. LUECKE, R. H. şi Mc GUIRE, M. L., A. I. Ch. E. J., **11**, 1965, p. 749.
7. BERGER, A. J. şi LAPIDUS, L., A. I. Ch. E. J., **15**, 1969, p. 171.
8. LEVENSPIEL, O., „Tehnica reacţiilor în ingineria chimică", (trad. din lb. engleză). Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
9. FLETCHER, R. şi POWELL, M. J. D., Compt. J., **6**, 1963, p. 163.
10. WOINAROSCHY, A., „Optimizaea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.

Intrat în redacţie: 13.III.1989

STELIAN NICULESCU
FLORICA MACOVEI
MELANIA ARSENE
TANEA HOGEA
ADRIANA STIHII

Tehnici noi în domeniul analitic. Biosenzorii

C.Z.: 543.06

Lucrarea prezintă principiul de funcţionare a biosenzorilor utilizaţi în domeniul analitic, trecînd în revistă, atît componentele biologice, cît şi elementele electronice implicate în codificarea semnalului chimic. Exemplele alese ilustrează realizările obţinute, avantajele, dezavantajele şi limitele utilizării biosenzorilor. Se arată performanţele atinse în dozările de substraturi cu ajutorul senzorilor enzimatici şi microbieni, prin alegerea unor tehnici adecvate de imobilizare a enzimelor şi a unor traductori corespunzători.

The paper presents the working principle of the biosensors used in the analytical domain and the electronic elements and biological components implied in the conditions of the chemical signal. The examples chosen illustrate the results obtained, the advantages, the disadvantages and the limits of using biosensors. The performances obtained in dosing substrates by means of enzymatic and microbial sensors by selecting adequate techniques of enzyme immobilization and corresponding transducers are presented.

В работе представлен принцип действия биосенсоров, используемых в аналитической области, причём даётся обзор как биологических компонентов, так и электронных элементов, участвующих в шифровании химического сигнала. Выбранные примеры иллюстрируют достигнутые результаты, преимущества, недостатки и ограничения применения биосенсоров. Описаны достижения при количественном определении субстратов при помощи энзиматических и микробиальных сенсоров путем выбора соответствующих технических приёмов иммобилизации энзимов и соответствующих датчиков.

Rezultat al cercetării fundamentale, dar cu aplicaţii practice în domeniul analitic, biosenzorii soluţionează o parte dintre problemele cu care se confruntă metodele convenţionale de analiză legate de: specificitate, selectivitate, răspuns rapid, redundanţă a măsurătorilor, evitînd prelucrarea laborioasă a probei de analizat.

În ultimii ani, dezvoltarea biosenzorilor a luat un avînt deosebit. Deşi încă predomină aplicaţiile medicale, ca, de exemplu, determinarea glucozei din sînge în diabetul zaharat, un interes tot mai mare îl prezintă biosenzorii în controlul calităţii alimentelor, în monitorizarea proceselor biotehnologice şi în evaluarea gradului de poluare a mediului înconjurător.

Biosenzorii constau în asocierea a două componente, dintre care primul component este un sistem biologic de recunoaştere şi transformare a unui substrat dintr-un mediu cu o compoziţie complexă, iar al doilea component este un sistem electronic care traduce, sub forma unui semnal electric sau optic, activitatea compusului biologic, în funcţie de concentraţia substratului [1].

Avantajul întrebuinţării lor rezultă din combinarea caracteristicilor părţilor componente. Utilizarea lor separată ar restrînge domeniul de aplicaţie şi nu ar conduce la performanţe deosebite. În schimb, perfecţionările aduse fiecărui element component se răsfrîng asupra întregului, facilitînd munca analistului şi reducînd timpul necesar pentru dozări.

Sistemul biologic de recunoaştere este, în general, imobilizat în vecinătatea traductorului, prin includerea acestuia într-o membrană sau prin legare chimică. O excepţie o constituie analiza în flux continuu (Flow Injection Analysis — FIA), în care cele două elemente sînt izolate spaţial.

Sistemele biologice utilizate în realizarea biosenzorilor includ: enzime, anticorpi, lectine, receptori de membrană, ţesuturi şi organe vegetale sau animale şi microorganisme [2].

Dintre acestea, enzimele au cea mai îndelungată tradiţie ca sistem de recunoaştere al biosenzorilor.

Dr. biochim. STELIAN NICULESCU, dr. biolog FLORICA MACOVEI, biochim. MELANIA ARSENE, biochim. TANEA HOGEA şi biochim. ADRIANA STIHII, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.

Există cîteva modalităţi de a elabora electrozi enzimatici, dar o condiţie esenţială este aceea ca stratul enzimatic să fie subţire, pentru a minimaliza problemele create de viteza mică de difuziune prin strat. În cea mai simplă formă, se aplică pe suprafaţa electrodului un strat subţire de pastă formată din enzime imobilizate şi se acoperă cu o membrană protectoare de dializă. Dozările de substrat cu ajutorul electrozilor enzimatici se realizează în condiţii stricte de temperatură şi *p*H, iar soluţiile-standard utilizate pentru calibrarea electrozilor trebuie analizate în acelaşi timp. Timpul de răspuns pentru unii electrozi enzimatici poate fi de cîteva minute şi uneori cu mult mai scurt [3].

S-au studiat, însă, şi materiale biologice complexe ca surse de semnal pentru electrozii ampermetrici sau potenţiometrici. Astfel, s-au elaborat senzori care utilizează peroxizomi din plante pentru dozarea erbicidelor şi celule din cortexul rinichiului de porc, pentru determinarea glutaminei [2].

Chiar organe intacte pot fi utilizate cu succes ca receptori pentru măsurători analitice; de exemplu, senzori preparaţi din antene de crustacee cuplate la un electrod potenţiometric au permis dozarea selectivă a glutamatului în concentraţii de fempto M.

În prezent, în S.U.A. se lucrează la reconstituirea receptorului pentru acidul γ-aminobutiric din cortexul de taur, în scopul de a-l cupla cu un electrod potenţiometric; se speră să se realizeze dozarea picrotoxinei, a benzodiazipinei şi a barbituricelor.

Instabilitatea în timp a materialului biologic constituie, deocamdată, un impediment serios, ce limitează comercializarea biosenzorilor, lăsînd cîmp deschis de cercetare biologilor, biochimiştilor şi chimiştilor. Din acest punct de vedere, microorganismele sînt preferabile. Activitatea respiratorie a celulelor bacteriene imobilizate pe un electrod de oxigen poate sta la baza măsurării necesarului biologic de oxigen în apele reziduale şi, pe acelaşi principiu, bacteriile pot fi utilizate ca indicatori de poluare a mediului înconjurător. Electrozii microbieni sînt adesea mult mai stabili decît cei enzimatici. De exemplu, timpul de funcţionare a unui electrod bacterian pentru dozarea triptofanului (prin măsurarea amoniacului eliberat de triptofanază cu un gaz-electrod) este de cîteva săptămîni, în timp ce activitatea electrodului enzimatic corespunzător se reduce substanţial după cîteva zile [2].

Imunosenzorii deschid un domeniu larg de aplicaţii. Cele mai recente progrese înregistrate în sinteza selectivă de anticorpi şi a anticorpilor catalitic activi au suscitat un interes deosebit, creînd speranţe pentru detectarea tuturor reactivilor. Prin izolarea fragmentelor F_{ab} sau producerea selectivă de fragmente F_v se pot obţine senzori selectivi, specifici pentru proteine. Există deja modele interesante pentru dispunerea lor la suprafaţa traductorilor. Totuşi, imunosenzorii nu sînt comercializaţi încă, ceea ce relevă existenţa unor probleme tehnice nesoluţionate. Astfel, epuizarea senzorilor prin saturaţia anticorpilor cu antigene face ca metoda să nu se preteze măsurătorilor continue. Dintre soluţiile propuse pentru a depăşi acest impas se numără: obţinerea unor reacţii reversibile antigen-anticorp, utilizarea descoperirilor referitoare la dependenţa luminescenţei electrochimice de reacţiile imunologice şi dezvoltarea senzorilor cu unică întrebuinţare.

Un alt domeniu de aplicare a determinărilor electrochimice îl constituie adaptarea metodelor ELISA din imunochimie, prin înlocuirea măsurătorilor spectrofotometrice ale enzimei indicator cu măsurători ampermetrice. De exemplu, determinarea fenolului după descompunerea esterului acidului fenofosforic cu fosfatază alcalină a fost realizată electrochimic. Această metodă a permis dozarea a 50 pg/ml digoxină în ser. Dezvoltarea în continuare a metodei ar presupune utilizarea (N-fericenoil)-4-aminofenolfosfatului ca substrat pentru fosfataza alcalină, prezenţa mediatorului (ferocenul) conducînd la creşterea sensibilităţii metodei şi la lărgirea domeniului de măsurare [2].

Exemplele menţionate evidenţiază faptul că biosenzorii, prin componenta lor biologică, prezintă o mare selectivitate şi o deosebită sensibilitate, însă au stabilitate scăzută.

Stabilizarea componentei biologice, de regulă a enzimelor, prin includere în geluri sau membrane, reticulare sau coreticulare cu proteine inerte, legare covalentă de suporturi activate şi adsorbţie, reprezintă o condiţie necesară pentru o durată de funcţionare acceptabilă în practică. Astfel, prin electropolimerizarea 1,2-diaminobenzenului pe un strat de glucozoxidază imobilizată pe un electrod de cărbune s-a reuşit să se stabilizeze enzima, permiţînd dozări de glucoză timp de cîteva luni.

Un domeniu important de cercetare îl constituie creşterea sensibilităţii biosenzorilor. Adiţia mediatorilor poate înlesni transportul electronilor între electrozi şi centrii redox ai enzimei. Adesea, utilizarea unui mediator conduce la extinderea domeniului de măsurare, iar utilizarea enzimelor auxiliare pentru regenerarea cofactorilor permite dozarea reactivilor în concentraţii de nM.

Creşterea selectivităţii senzorilor enzimatici poate fi obţinută prin plasarea unei membrane biologic — active între probă şi electrod, ca barieră împotriva substanţelor interferente din soluţia de analizat. În acest mod, se pot determina cantităţi mici de dizaharide în prezenţa unui exces de glucoză, după înlăturarea glucozei din probă cu ajutorul unei membrane de glucozoxidază şi catalază; dozarea dizaharidului se realizează prin hidroliza enzimatică şi măsurarea glucozei rezultate cu un electrod ampermetric.

Avantajele datorate componentei biologice sînt puse în valoare prin combinarea cu un traductor adecvat, care să transforme cele mai mici variaţii de masă, *p*H, tărie ionică, temperatură, fluorescenţă sau luminescenţă într-un semnal electric sau optic. Îmbinarea celor două elemente, performanţele atinse de fiecare dintre ele conferă ansamblului calităţi noi, făcînd ca producerea de biosenzori să reprezinte o biotehnică de vîrf a ştiinţei contemporane. Progresele înregistrate în chimie sau biologie antrenează noi realizări în electronică şi reciproc. Dialogul acestor ştiinţe, ce se stimulează şi se întrepătrund, lasă să se întrevadă în anii urmă-

tori realizări spectaculoase şi crearea unor noi discipline de graniţă, ca bioelectronica, şi a unor produse specifice ei, ca: biochipuri, biomemorii etc.

În ceea ce priveşte cel de-al doilea component al biosenzorilor, şi anume sistemul electronic de bază implicat în detecţie, în prezent majoritatea senzorilor enzimatici şi microbieni utilizează senzori electrochimici cu conducţie ionică, cu membrană permeabilă pentru gaze şi anumiţi senzori metalici. Aceştia nu prezintă, în general, specificitate absolută faţă de o anumită specie moleculară, ci răspund cu sensibilitate variabilă la mai mulţi compuşi.

În ultimii ani s-au perfecţionat tipuri hibride de detectori derivînd din cei menţionaţi, şi anume tranzistoarele cu efect de cîmp (FET) cu subfamiliile ISFET, CHEMFET, MOSFET [1, 2, 4].

O metodă sensibilă de caracterizare a unei reacţii enzimatice o constituie detecţia entalpimetrică, potrivit căreia variaţia de temperatură, care este proporţională cu concentraţia substratului, este decelată de sisteme care acţionează termistenţe sau termocupluri. Implementarea acestor termistoare enzimatice este limitată, deocamdată, din punctul de vedere al aplicaţiilor sale, din considerente de ordin tehnologic, variaţiile mici de temperatură ce caracterizează reacţiile enzimatice situîndu-se sub pragul de sensibilitate al termistoarelor existente [5].

Similar bioelectrozilor, combinarea indicatorilor biologici cu fibrele optice a dat naştere aşa-numiţilor optozi sau optrozi. Principiul care stă la baza funcţionării lor este utilizarea unei perechi de fibre optice, una emiţătoare şi cealaltă care redă răspunsul codificat, aflate în contact cu o substanţă fluorescentă sensibilă la oxigen sau la modificări de *p*H. În acest mod, se poate determina oxigenul rezultat sau consumat în unele reacţii enzimatice, sau se pot evidenţia modificări ale *p*H în imunologie, prin înregistrarea modificărilor de fluorescenţă. Miniaturizarea fibrelor optice a permis, în S.U.A., măsurători sensibile in vivo ale presiunii parţiale a oxigenului în ochiul intact şi chiar măsurători de *p*H, presiune parţială a oxigenului şi dioxidului de carbon în vasele capilare, în timpul intervenţiilor chirurgicale [2].

Detecţia cu cristale piezoelectrice are la bază principiul potrivit căruia la excitare electrică acestea oscilează cu o frecvenţă proporţională cu masa cristalului. De exemplu, la un cristal de 15 mHz creşterea masei cu un μg conduce la o modificare a frecvenţei de 2 600 Hz, ceea ce permite detectarea modificărilor de masă de aproximativ 10^{-12} g. Dacă se aplică la suprafaţa cristalului un senzor biologic (enzime sau anticorpi), se pot realiza determinări extrem de sensibile ale substanţelor gazoase [2]. Pesticidele organofosforice pot fi rapid şi sensibil dozate în concentraţii de p.p.b., folosind colinesterază sau anticorpi specifici. Primele teste bazate pe această metodă pentru dozarea medicamentelor şi explozibililor au fost încununate de succes [2].

În laboratoarele de analitică din întreaga lume au fost deja realizaţi biosenzori pentru determinarea unui număr mare de compuşi din categoria carbohidraţilor, aminoacizilor, acizilor organici, alcoolilor alifatici, lipidelor, compuşilor organici cu azot, enzimelor, ionilor anorganici, peroxizilor etc.

Din multitudinea de biosenzori folosiţi în domeniul analitic au fost alese cîteva exemple reprezentative pentru care sînt prezentate cele două elemente ale biosenzorului (sistemul biologic de recunoaştere şi sistemul electronic de traducere a semnalului), precum şi performanţele pe care le realizează fiecare tip de biosenzor: timp de răspuns, domeniu de concentraţie, stabilitate şi coeficient de corelaţie cu metodele convenţionale de analiză (tabelul 1).

Performanţele biosenzorilor pentru determinarea glucozei sînt foarte diferite, deşi folosesc aceeaşi componentă biologică — glucozoxidaza — şi acelaşi sistem electrochimic — electrodul de oxigen. Caracteristicile diferite ale biosenzorilor se datoresc modalităţilor diverse de imobilizare a enzimei, prin care se pot mări stabilitatea şi sensibilitatea componentei biologice, ceea ce are efect direct asupra calităţilor biosenzorului. Astfel, prin imobilizarea glucozoxidazei într-un gel de poliacrilamidă se obţine un biosenzor ce este stabil timp de 4 luni, iar prin entraparea enzimei într-o membrană poroasă de polivinilclorură, stabilitatea biosenzorului este de numai 2 luni (tabelul 1). Creşterea fineţei membranei enzimatice utilizate determină o amplificare a semnalului, deci îmbunătăţirea performanţelor biosenzorului. Totuşi, o membrană prea subţire (de aproximativ 25 μm grosime) este prea fragilă pentru scopurile practice; de aceea se foloseşte o membrană de 40 μm. [4].

În ultimul timp, s-au propus mai multe metode de imobilizare a glucozoxidazei în vederea obţinerii de biosenzori mai stabili şi mai sensibili, şi anume: imobilizare pe o membrană activată de colagen sau pe nylon activat prin reacţia UGI şi coimobilizare cu catalază în colagen sau în gel de gennu-karrageenan [6].

S-au realizat biosenzori pentru aminoacizi constituiţi din aminoacidoxidază imobilizată, dar selectivitatea lor este redusă, deoarece enzima oxidează mai mulţi aminoacizi diferiţi. Din acest motiv, s-a preferat obţinerea de biosenzori ce utilizează enzime specifice pentru fiecare tip de aminoacid (tabelul 1). Astfel, în cazul acidului *L*-glutamic, se foloseşte glutamatdecarboxilază ce catalizează reacţia de decarboxilare a aminoacidului. Enzima este, însă, foarte instabilă şi are un preţ ridicat. De aceea, pentru realizarea unui biosenzor pentru acid glutamic s-au imobilizat microorganisme ce au activitate glutamat decarboxilazică. Ca biopreparat s-au folosit celule liofilizate de *Escherichia coli*, depuse pe un fir de nylon ce a fost plasat pe suprafaţa membranei siliconice a electrodului. Întregul sistem s-a acoperit cu o membrană de celofan, astfel încît să se realizeze entraparea microorganismului între cele două membrane. În aceste condiţii, activitatea normală de respiraţie a bacteriei este suprimată şi orice cantitate de dioxid de carbon produsă va rezulta numai din reacţia de decarboxilare a acidului glutamic în prezenţa glutamatdecarboxilazei prezentă în sistemul enzimatic al bacteriei [7].

Tabelul 1

TIPURI DE BIOSENZORI UTILIZAŢI ÎN DOMENIUL ANALITIC

Biopreparat	Substrat	Electrod	Performanţe				
			sensibilitate	reproductibilitate	stabilitate	timp de răspuns	coeficinet de corelaţie
Glucozoxidază	glucoză	O_2	$10^{-1}-10^{-5}$ mol/l	100%	4 luni	1 min	—
			0—400 mg%	100±7%	2 luni	—	0,93
Galactozoxidază	galactoză	O_2	—	—	—	—	—
Catalază							
Invertază							
Mutarotază	sucroză	O_2	1—10 mM	100±7%	10 zile	3 min	—
Glucozoxidază					85 determ.		
Glutamatdecarboxilază	acid *L*-glutamic	CO_2	—	—	—	—	—
Celule de *E, coli*	acid *L*-glutamic	CO_2	100—800 mg/l	—	5 săptămîni	—	—
					1 500 determ.		
Tirozindecarboxilază	*L*-tirozină	CO_2	$10-10^4$ mg/l	—	20 zile	1—2 min	—
L-lizindecarboxilază	*L*-lizină	O_2	10^3-10^4 mg/l	—	—	1—2 min	—
L-asparaginază	*L*-asparagină	NH_3	$5-10^3$ mg/l	—	30 zile	1 min	—
L-fenilalaninamoniu-liază	*L*-fenilalanină	NH_3	$5-10^2$ mg/l	—	—	10 min	—
L-metioninamoniuliază	*L*-metionină	NH_3	$1-10^3$ mg/l	—	90 zile	1—2 min	—
Aminoacidoxidază	aminoacizi	Pt, O_2	—	—	—	—	—
Lactatoxidază	acid lactic	O_2	5×10^{-5}— 8×10^{-4} g/ml	—	—	—	—
Lactatoxidază Celule de *Leuconostoc mesenteroides*	fenilalanină	O_2	5×10^{-5}— 10^{-7} g/ml	100±6%	—	90 min	—
Piruvat oxidază	acid piruvic	O_2	0,06—0,8 mM	100±4%	—	2 min	—
Alcooldehidrogenază	alcool etilic	O_2	—	—	—	—	—
Alcooloxidază	alcool etilic	O_2 sau Pt	0,5—16 mM	—	500 determ.	2 min	—
	alcool metilic	O_2 sau Pt	10—300 mM	—	500 determ.	2 min	—
Celule de *Trichosporon brassicae*	alcool etilic	O_2	—	—	—	—	—
Colesterolesterază	colesterol	Pt	0—400 mg%	100±2%	300 determ.	5 min	—
Colesteroloxidază							0,94
Lipoproteinlipază	lipide neutre	pH	5—50 μM	—	250 determ.	2—3 min	—
Bacterii nitrifiante	NH_4^+	O_2	0,005—2,4 g/l	—	200 determ.	9 min	0,90
Urează	uree	NH_3	2—200 mM	100±5%	150 determ.	9 min	0,99
Creatininază	creatinină	O_2	5—100 mg%	100±6,7%	300 determ.	9 min	0,97
Piruvatoxidază	GPT	O_2	$0,5-180\times\times10^{-3}$ UI/ml	100±6%	100 determ.	10 min	—
	LDH	O_2	0—18 UI/ml	100±4%	50 determ.	6 min	0,99
Catalază	H_2O_2	O_2	0—1,5 mM/l	—	—	3 min	0,96
Monoaminooxidază	monoamină (histamină, tiramină, izobutilamină)	O_2	0—1 mM	100±8%	—	6 min	—
Xantinoxidază	hipoxantină	O_2	0,06—1,5 mM	100±8%	100 determ.	2 min	—
Colinoxidază	colină	O_2	0—0,1 mM	100±2,3%	1 000 determ.	1 min	0,98
Nitrat şi nitrit reductază	ion nitrit şi nitrat	NH_4^+	$10^{-2}-10^{-4}$ M	—	—	—	—
Arilsulfatază	ion sulfat	Pt	$10^{-2}-10^{-4}$ M	—	—	—	—
5'-nucleotidază	inozin 5'-fosfat						—
Nucleozidfosforidază	inozină	O_2	0—10 mM	100±8%	100 determ.	4 min	
Xantinoxidază	hipoxantină						0,95

Printre acizii organici dozaţi cu ajutorul biosenzorilor se numără acidul lactic, acidul piruvic, acidul formic, acidul acetic.

Biosenzorul pentru acid lactic, care utilizează lactatoxidază imobilizată, poate fi folosit într-un sistem combinat cu celule de *Leuconostoc mesenteroides* la microdozarea fenilalaninei, deoarece acest microorganism este fenilalanin-dependent, iar metabolitul principal pe care îl eliberează în mediu este acidul lactic. Astfel, se pot realiza determinări rapide de fenilalanină prin ataşarea celulelor bacteriene imobilizate la un biosenzor pentru lactat [8].

În cazul acidului piruvic, determinarea ampermetrică se realizează cu ajutorul piruvatoxidazei imobilizate. Deoarece, în cazul reacţiei enzimatice ce stă la baza funcţionării biosenzorului, s-a semnalat necesitatea prezenţei ionului fosfat, Ca^{2+}, a tiaminpirofosfatului şi a flavinadenindinucleotidului, s-a testat şi efectul lor asupra biosenzorului pentru piruvat. S-a constatat că prezenţa ionului fosfat şi a tiaminpirofosfatului influenţează sensibil intensitatea semnalului măsurat, spre deosebire de Ca^{2+} şi FAD, care nu au avut influenţă.

O enzimă ce poate fi utilizată pentru dozarea alcoolului şi, implicit, poate fi folosită la realizarea biosenzorilor respectivi este alcooloxidaza, care catalizează reacţia de oxidare a alcoolilor alifatici primari cu număr mic de atomi de carbon la aldehida corespunzătoare. Deoarece, enzima stabilă, cu activitate specifică mare, nu este disponibilă comercial, s-a propus utilizarea unui preparat imobilizat de celule de *Trichosporon brassicae* şi a unui electrod de oxigen. Selectivitatea acestui biosenzor pentru alcool etilic a fost excelentă, nefiind înregistrat răspuns pentru alcool metilic, formic, propionic, acid acetic, glucoză, zaharoză etc. [9].

Lipidele neutre din ser pot fi determinate folosind lipoproteinlipază, ce le hidrolizează la glicerol şi acizii graşi corespunzători ce pot fi dozaţi cu ajutorul unui electrod de *p*H. Activitatea lipazei imobilizate pe o membrană de colagen este scăzută, timpul necesar pentru determinare fiind de 30 min, dar poate fi îmbunătăţită prin legarea covalentă de polistiren tratat cu γ-aminopropiltrietoxisilan (timp de răspuns = 2—3 min) [10].

Pentru determinarea ionului amoniu a fost realizat un tip de biosenzor cu o structură mai complexă. Ionii amoniu din probă traversează o membrană schimbătoare de ioni cationică, fiind transformaţi la amoniac în stratul alcalin imediat următor. Amoniacul format trece printr-o membrană gaz-permeabilă şi este utilizat de bacteriile nitrifiante, izolate din nămoluri active. În respiraţia bacteriană se consumă oxigen, care este monitorizat cu ajutorul unui electrod de oxigen [11].

Selectivitatea biosenzorului pentru uree, obţinut prin ataşarea unei membrane de colagen pe care este imobilizată ureaza la biosenzorul pentru amoniu descris, este satisfăcătoare, neînregistrîndu-se răspuns la amine (dietilamină, propilamină, butilamină), glucoză, aminoacizi, Na^+, K^+, Ca^{2+} etc. [12].

Se folosesc biosenzori şi pentru determinarea activităţii unor enzime ce prezintă importanţă în analizele clinice, cum ar fi: glutamatpiruvattransaminază (GPT) şi lactatdehidrogenaza (LDH). Metoda electrochimică de dozare se bazează pe faptul că unul din produşii de reacţie ai enzimelor este piruvatul, care se poate doza cu un senzor ce conţine piruvat oxidază, senzor descris anterior [4].

Biosenzorul pentru determinarea aminelor, care este alcătuit dintr-o membrană de colagen în care este entrapată monoaminooxidaza izolată din *Aspergillus niger* şi un electrod de oxigen, se calibrează pentru fiecare tip de amină analizată (histamină, tiramină, izobutilamină), deoarece există diferenţe în ceea ce priveşte viteza de oxidare a acestora de către enzima imobilizată [12,13].

S-au realizat şi biosenzori multifuncţionali, care sînt folosiţi pentru determinarea simultană a trei componente, cum ar fi: inozin-5'-fosfatul, inozina şi hipoxantina. Fiecare dintre compuşii amintiţi este descompus la acid uric cu ajutorul unei membrane pe care sînt imobilizate trei enzime: 5'-nucleotidaza, nucleozidfosforilaza şi xantinoxidaza. O coloană schimbătoare de ioni anionică este ataşată la senzorul enzimatic în vederea separării nucleotidelor, iar consumul de oxigen din ultima reacţie este determinat cu un electrod corespunzător.

Deşi în lume se produce o serie de biosenzori, trecerea de la laborator la industrie este condiţionată de modul în care se va reuşi să se satisfacă următoarele stringenţe: dozarea probei fără tratamente prealabile; reproductibilitatea; o gamă largă de liniarităţi, evitînd diluţiile; stabilitatea operaţională, evitînd calibrările frecvente şi sterilizabilitatea [1].

Paralel cu comercializarea biosenzorilor, cercetarea fundamentală îşi continuă studiile în vederea lărgirii gamei de aplicaţii, cît şi a perfecţionării parametrilor de funcţionare. Astfel, s-au obţinut rezultate spectaculoase în domeniul noii generaţii de biosenzori, ca: imunosenzori cu hormoni şi celule canceroase conectat la un microscop cu fluorescenţă; senzor FET sensibil la modificări de *p*H, cu tranzistori cu efect de cîmp de dimensiunile unui chibrit, a cărui enzimă detectoare este imobilizată printr-o metodă litografică; biosenzor cu circuite integrate care decelează variaţii foarte mici de temperatură; glucosenzor, a cărui membrană enzimatică este aplicată prin impresionarea pe electrodul de cărbune; ultramicrosenzori fixaţi pe

același chip, capabili să distingă aproape o sută de substanțe diferite care compun parfumul sau gustul unui compus [14].

Efortul conjugat al biotehnologilor, biochimiștilor, biologilor, medicilor, electroniștilor și automatiștilor se orientează în continuare spre miniaturizarea, creșterea redundanței măsurătorilor, determinarea mai multor reactivi cu un singur senzor, producerea în masă a senzorilor cu unică întrebuințare și perfecționarea analizelor in vivo.

Bibliografie

1. ROMETTE, J. L. și COULET, P., Biofutur, 5, 1985, p. 66.
2. SCHMID, R. D., Biofutur, 3, 1988, p. 37.
3. HOLME, D. J. și PECK, H., Anal, Bioch., 1983, p. 291.
4. KARUBE, I., „Biotechnology", 7a, Ed. J. E. Kennedy, Weinheim, 1987, p. 685.
5. TREVAN, M. D., „Immobilized Enzymes", Ed. J. Wiley, Chichester 1980, p. 56.
6. VRBOVA, E. și MAREK, M., Al 14-lea Congres de biochimie, Praga, 1988.
7. HIKUMA M., OBANA, H., YASUDA, T., KARUBE, I. și SUZUKI, S., Anal., Chim. Acta, 116, 1980, p. 61.
8. MATSUNAGA, T., KARUBE, I., TERAOKA, N. și SUZUKI, S., Anal. Chim. Acta, 127, 1981, p. 245.
9. HIKUMA, M., KUBO, T., YASUDA, T., KARUBE, I. și SUZUKI, S., Biotech. Bioeng., 12, 1979. p. 1 845.
10. SATOH, I., KARUBE, I., SUZUKI, S. și AIKAWA, K., Anal. Chim. Acta, 106, 1979, p. 369.
11. OKADA, T., KARUBE, I. și SUZUKI, S., Anal. Chim. Acta, 135, 1982, p. 159.
12. OKADA, T., KARUBE, I. și SUZUKI, S., Eur. J. Appl. Microbiol. Biotech. 14, 1982, p. 149.
13. KARUBE, I., SATOH, I., ARAKI, Y., SUZUKI, S. și YAMADA, H., Enz. Microb. Technol., 2, 1980, p. 117.
14. VAISMAN, S., Biofutur, 5, 1987. p. 46.

Intrat în redacție: 8.VI.1989

recenzii

E. I. SEGAL, C. IDIȚOIU, N. DOCA și D. FĂTU. **Cataliză și catalizatori, principii și aplicații în tehnologia organică**, Ed. Facla, Timișoara, 1989, 279 pag.

Lucrarea cuprinde capitolele 6–11 în continuarea volumului cu același titlu apărut în anul 1986. Capitolul al șaselea se ocupă de principalele procese tehnologice care utilizează catalizatori omogeni ca: hidroformilarea (aspecte termodinamice, catalizatori, aspecte cinetice și mecanism, realizarea proceselor tehnologice), obținerea alcoolilor oxo din alchene, obținerea acidului acetic prin carbonilarea metanolului la presiuni joase (chimismul și cinetica reacției principale, tehnologia procesului), oxidarea etilenei la acetaldehidă după procedeul Waker și realizarea industrială a procesului, esterificarea oxidativă a etilenei la acetat de vinil (reacții și catalizatori, aspecte cinetice și mecanism, realizarea industrială).

Capitolul al șaptelea tratează macrocinetica reacțiilor catalitice eterogene, respectiv transferul de masă și termic. Se dau unele date legate de difuziunea externă, difuziunea internă, transferul de masă intern cuplat cu reacția chimică într-o granulă de catalizator în condiții izoterme și transferul de masă intern cuplat cu transferul termic intern și cu reacția chimică, într-o granulă de catalizator, factorii de eficiență, selectivitatea reacțiilor mijlocite de catalizatorii poroși, influența transferului de masă asupra otrăvirii catalizatorului și criteriile difuziuni interne.

Capitolul al optulea abordează principiile selectării și proiectării catalizatorilor eterogeni. Se discută schemele de decizie utilizate în selectarea și proiectarea catalizatorilor industriali cu exemple de proiectare a catalizatorilor eterogeni și metode matematice ca instrumente de selectare a catalizatorilor eterogeni, factor important în proiectare. În capitolul al nouălea, se trec în revistă principalele tehnologii folosite pentru fabricarea catalizatorilor industriali (catalizatori precipitați, materiale de suport precipitate, catalizatori impregnați, catalizatori scheletați și catalizatori obținuți prin topire), operațiile și utilajele folosite în tehnologia catalizatorilor, tendințele și direcțiile privind prepararea catalizatorilor eterogeni și compușii de grafit intercalați.

În cadrul capitolului al zecelea sînt descrise metodele aplicate pentru testarea catalizatorilor eterogeni. Se face o clasificare a reactoarelor chimice și de laborator și în continuare se dă expresia vitezei de reacție în condiții statice și dinamice cît și interpretarea rezultatelor experimentale.

Ultimul capitol, al unsprezecelea, este consacrat proceselor industriale mijlocite de catalizatori eterogeni legate de aspectele cinetice și de mecanism. Sînt descrise, în continuare, oxidarea etilenei la etilenoxid, amonoxidarea catalitică a propenei, reformarea catalitică a benzinelor, cracarea catalitică a fracțiunilor petroliere cu explicarea chimismului, aspectelor termodinamice și cinetice, catalizatori și mecanisme de reacție și realizarea industrială a procesului.

La sfîrșitul fiecărui capitol se indică o bogată bibliografie adusă la zi.

Lucrarea prin conținutul său se adresează cercetătorilor, proiectanților și celor care exploatează instalații cu catalizator sau din domeniul fabricării acestora. De asemenea, lucrarea poate fi utilizată și de studenții facultății de chimie sau chimizarea petrolului, care se specializează în cataliză.

C.-A. COCIAȘU

ELENA MARIA PICĂ
LADISLAU KÉKEDY

Studiul cronopotenţiometric al reducerii oxigenului pe electrod de argint

C.Z.: 543.257.1:546.21

Se prezintă un studiu cronopotenţiometric calitativ şi cantitativ al reacţiei de reducere a oxigenului pe electrod de argint în soluţii de KCl 1M, KCl 1M+KOH 0,01 M şi NaOH 1M. Electrodului de argint i s-a aplicat şi un tratament oxidativ, chimic, în HNO_3 1 :2 sau electrochimic anodic în H_2SO_4 1M, cu scopul de a investiga efectul stării suprafeţei asupra reacţiei de reducere în soluţie de KCl 1M. Ca metodă experimentală, s-a utilizat cronopotenţiometria amperostatică (curent constant).

The paper reports a qualitative and quantitative chronopotentiometric study of the oxygen reduction on a silver electrode, in 1M KCl, 1M KCl+0,01M KOH, and 1M NaOH solutions. The silver electrode was subjected to an oxidative chemical pretreatment, in HNO_3 1 :2 or an electrochemical anodic pretreatment in 1M H_2SO_4, in order to investigate the effect of the surface condition upon the reduction reaction in 1M KCl solution. The experimental method used was the amperostatic (constant current) chronopotentiometry.

Описывается хронопотенциометрическое качественное и количественное изучение реакции восстановления кислорода на серебряном электроде в растворах 1M KCl, 1M KCl+0,01M KOH и 1M NaOH. Серебряный электрод был подвергнут и химической в HNO_3 1:2 или анодной электрохимической в 1M H_2SO_4 окислительной обработке с целью изучения влияния состояния поверхности на реакцию восстановления в 1 M растворе KCl. В качестве экспериментального метода использовалась амперостатическая хронопотенциометрия (постоянный ток).

Reacţia de electroreducere a oxigenului dizolvat a fost mult studiată pe diferiţi electrozi, acordîndu-se atenţie la elucidarea mecanismului deosebit de complicat al acestei reacţii [1—5], redat doar schematic în figurile 1 *a* şi *b*. Astfel, procesul de electroreducere poate avea loc: 1) într-o singură treaptă „directă", la apă, printr-un proces cu 4 ē (reacţia 1.1, fig. 1 *a* şi *b*), în care etapa lentă, determinantă de viteză, este acceptarea primului electron (reacţia 2.1, fig. 1 *b*); 2) în două trepte, „în serie", cu formarea intermediarului apă oxigenată, prin participarea a cîte doi electroni la fiecare treaptă de reducere (reacţiile 1.2 şi 1.3, fig. 1 *a* şi *b*); 3) în trepte „paralele", rezultate prin combinarea cazurilor 1 şi 2; 4) în mai multe trepte „interactive", în care este posibilă şi difuziunea produşilor rezultaţi din etapele „în serie" în etapa „directă". Valorile potenţialelor-standard pentru reacţiile individuale au fost calculate din date termodinamice [6].

Din literatură [4], reiese că procesul de reducere cu formarea intermediarului, apă oxigenată, prin

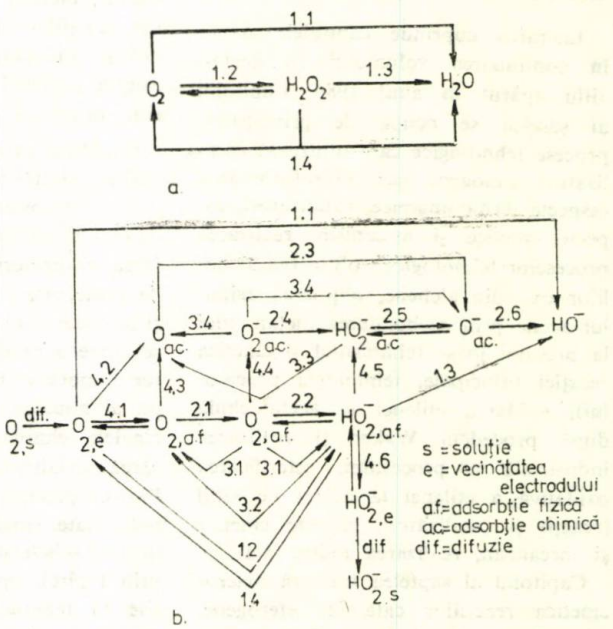


Fig. 1. Schema electroreducerii oxigenului:
a — etapele principale; *b* — detalii privind mecanismul în mediu alcalin; *1.1—1.4* — etapele principale; *2.1—2.6* — etape ale reacţiilor electrochimice. *3.1—3.4* — etape ale reacţiilor chimice; *4.1—4.6* — etape ale reacţiilor fizice.

Chim. ELENA MARIA PICĂ, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

trepte „în serie" şi „paralele" are loc pe mercur, pe diferite varietăţi de cărbune şi pe aur. Pe platină, metale platinice şi argint, reacţia are loc într-o singură treaptă.

Materialul de electrod, pretratamentul aplicat electrodului, compoziţia şi *p*H-ul electrolitului influenţează semnificativ reacţia. Pe electrodul de argint, reacţia a fost studiată prin metode voltametrice [7—12].

În această lucrare se prezintă studiul cronopotenţiometric al reducerii oxigenului pe electrod de argint. În literatură nu sînt date cromopotenţiometrice, există numai date privind numărul de electroni participanţi la proces [13]. Nu există un studiu comparativ calitativ şi cantitativ în diferite medii de electrolit, deşi argintul este un bun material de electrod [14]. S-a studiat şi efectul pretratamentului asupra reacţiei de electrod. Ca metodă experimentală s-a folosit cronopotenţiometria în curent constant (amperostatică) [15—17].

Partea experimentală. Discuţii

Montajul utilizat este prezentat în figura 2, iar celula de electroliză, în figura 3.

Ca electrod de lucru (E_L) s-a utilizat fir de argint cu raza $r_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ m şi suprafaţa $A = 0{,}2059 \cdot 10^{-4}$ m², ca electrod auxiliar (E_A) o spirală de platină cu $A = 12{,}59 \cdot 10^{-4}$ m², iar ca electrod de referinţă (E_R), un ESC, prin intermediul unei capilare Luggin.

S-au efectuat determinări cronopotenţiometrice şi pe electrod de argint pretratat, cu scopul de a se investiga efectul stării suprafeţei asupra procesului de electrod. Pretratamentele oxidative au fost: chimic cu HNO_3 1:2 şi electrochimic anodic în H_2SO_4 1M. Pretratamentul chimic s-a efectuat prin simplă scufundare a electrodului în HNO_3 1:2, urmată de spălare cu apă bidistilată. Pretratamentul electrochimic s-a efectuat în soluţie de H_2SO_4 1M, prin anodizare la un curent $i_a = 4 \cdot 10^{-5}$A, timp de 30 s, după care electrodul a fost spălat cu apă bidistilată.

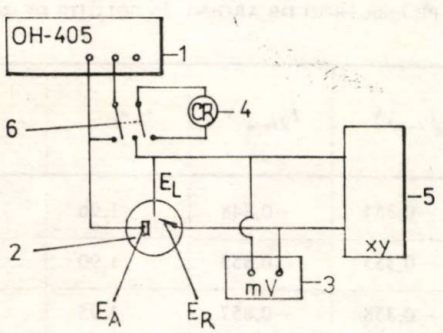


Fig. 2. Schema montajului utilizat în cronopotenţiometria amperostatică:

1 —amperostat Radelkis OH—405; *2* — celulă de electroliză cu electrozi E_L (de lucru), E_R (de referinţă); E_A (auxiliar); *3* — milivoltmetru; *4* — cronometru E—O 203; *5* — înregistrator *xy* Endim; *6* — întrerupător electronic.

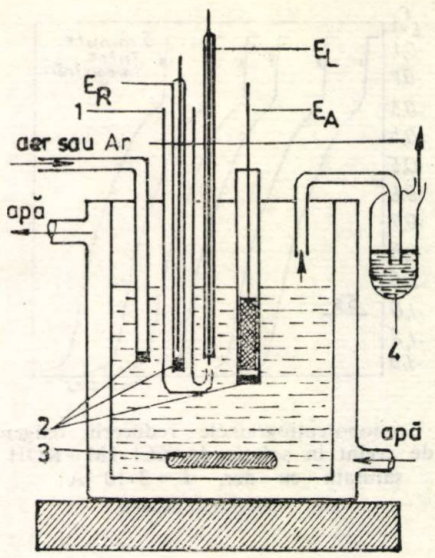


Fig. 3. Celula de electroliză utilizată în cronopotenţiometria cu electrozi, E_L, E_R, E_A:

1 — capilară Luggin; *2* — frită; *3* — agitator magnetic; *4* — vas de siguranţă.

a. *Rezultate cu electrod netratat*

Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului au fost înregistrate în următoarele soluţii: KCl 1M, KCl 1M + KOH 0,01M şi NaOH 1M, toate saturate cu aer. S-au trasat cronopotenţiogramele la diferiţi curenţi constanţi (i = 1.6, 2.0, 3.0, 4.0, şi $5.0 \cdot 10^{-5}$A), iar pentru fiecare valoare de curent aplicată s-au efectuat cel puţin 5—6 înregistrări, la intervale egale de timp. Cîteva cronopotenţiograme sînt reprezentate în figurile 4—6.

Din cronopotenţiogramele prezentate se poate conchide că, în soluţii de KCl 1M (fig. 4) şi KCl 1M+KOH 0,01M (fig. 5), procesul de reducere are loc printr-o singură treaptă, direct la apă (reacţia 1.1, fig. 1, *a* şi *b*), în soluţii de NaOH 1M (fig. 6); reacţia are loc în două trepte de reducere, prin intermediul apei oxigenate (reacţiile 1.2 şi 1.3, fig. 1, *a* şi *b*). În soluţiile KCl 1M şi KCl 1M+KOH 0,01M, suprafaţa electrodului de argint este un bun catalizator pentru descompunerea apei oxigenate.

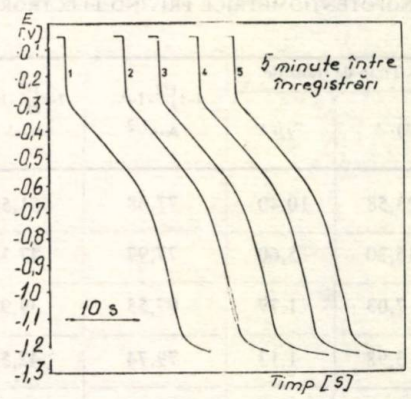


Fig. 4. Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului pe electrod de argint în soluţie de KCl 1M, saturată cu aer, $i = 3 \cdot 10^{-5}$A:

1—5 — înregistrări paralele.

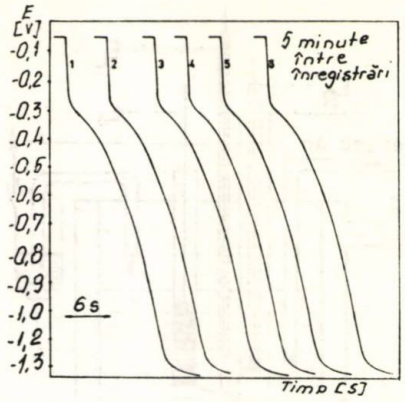


Fig. 5. Cronopotențiogramele reducerii oxigenului pe electrod de argint în soluție de KCl 1M+KOH 0,01 M saturată cu aer, $i = 3 \cdot 10^{-5}$A:
1—6 — înregistrări paralele.

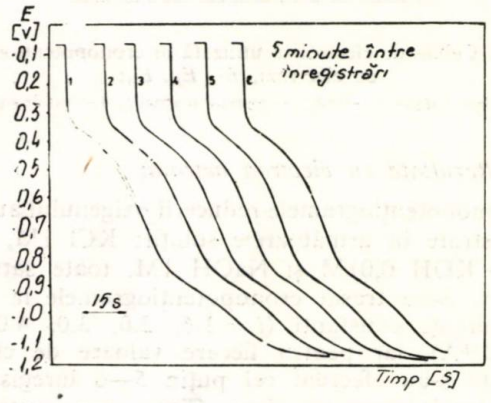


Fig. 6. Cronopotențiogramele reducerii oxigenului pe electrod de argint în soluție de NaOH 1M, saturată cu aer, $i = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ A:
1—6 — înregistrări paralele.

În soluție de NaOH 1M, activitatea catalitică a electrodului privind descompunerea apei oxigenate formate scade.

Din curbele înregistrate s-au determinat timpii de tranziție „τ" după metoda Kuwana, descrisă de Russel și Peterson [18].

Valorile timpilor de tranziție, τ, ale produsului $i \cdot \tau^{1/2}$ și ale electronilor „n" sînt înscrise în tabelele 1 și 2, în cazul reducerii într-o singură treaptă și, respectiv, în tabelul 3, în cazul reducerii în două trepte.

Timpul de tranziție pentru aceeași intensitate de curent aplicată este mai scurt în soluție de KCl 1M+KOH 0,01M (tabelul 2), decît în soluție de KCl 1M (tabelul 1), indicînd faptul că în primul caz procesul de electroreducere decurge mai rapid.

În soluție de NaOH 1M (tabelul 3), deoarece „τ_I" al primei unde este cu ceva mai mare decît

Tabelul 1

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND ELECTROREDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE ARGINT, ÎN SOLUȚIE DE KCl 1M, SATURATĂ CU AER

$i \cdot 10^6$, A	Timp de tranziție, τ, s	$i \cdot \tau^{1/2} \cdot 10^6$, $A \cdot s^{1/2}$	$E_{\tau/4}$, V	n
16	42,60	104,422	−0,327	3,88
20	26,36	102,676	−0,344	3,90
30	12,28	105,124	−0,361	3,70
40	6,84	104,614	−0,372	3,82
50	4,24	102,940	−0,380	3,82
				$\bar{n} = 3{,}83$

Tabelul 2

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND ELECTROREDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE ARGINT, ÎN SOLUȚIE DE KCl 1M+KOH 0,01M, SATURATĂ CU AER

$i \cdot 10^6$, A	Timp de tranziție τ, s	$i \cdot \tau^{1/2} \cdot 10^6$, $A \cdot s^{1/2}$	$E_{\tau/4}$, V	n
16	37,79	95,78	−0,300	3,60
20	23,80	95,83	−0,305	3,90
30	9,80	95,17	−0,312	3,55
40	5,62	94,79	−0,327	3,80
50	3,66	95,73	−0,336	3,58
				$\bar{n} = 3{,}69$

Tabelul 3

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND ELECTROREDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE ARGINT, ÎN SOLUȚIE DE NaOH 1M, SATURATĂ CU AER

$i \cdot 10^6$ A	Timp de tranziție		$i \cdot \tau_I^{1/2} \cdot 10^6$, $A \cdot s^{1/2}$	$i \cdot \tau_{II}^{1/2} \cdot 10^6$, $A \cdot s^{1/2}$	$i(\tau_I + \tau_{II})^{1/2} \cdot 10^6$, $A \cdot s^{1/2}$	$E_{I\tau/4}$, V	$E_{II\tau/4}$, V	n_I	n_{II}
	τ_I, s	τ_{II}, s							
16	23,58	10,40	77,68	51,59	93,26	−0,354	−0,848	1,96	1,58
20	15,20	5,60	77,97	47,33	91,21	−0,355	−0,853	1,90	1,55
30	7,03	1,77	97,55	39,91	90,24	−0,358	−0,857	1,95	1,51
40	3,98	1,13	79,74	42,52	90,33	−0,361	−0,866	1,95	1,55
50	2,50	0,77	79,05	43,87	90,37	−0,366	−0,883	1,95	1,57
								$\bar{n}_I = 1{,}94$	$\bar{n}_{II} = 1{,}55$

„τ_{II}" al celei de-a doua, se poate afirma că o parte din apa oxigenată, care se obţine prin reducerea oxigenului, se descompune la oxigen molecular şi apă, iar oxigenul rezultat se reduce concomitent cu oxigenul existent iniţial în soluţie.

La determinări paralele cu acelaşi curent constant s-au obţinut valori „τ" aproximativ identice (în tabele sînt redate mediile determinărilor), relevînd faptul că suprafaţa electrodului prezintă proprietăţi aproximativ constante.

Produsul $i \cdot \tau^{1/2}$ în toate cazurile este aproape constant, ceea ce arată că procesul de electroreducere în fond este controlat de difuziune liniară. Lucrînd cu un electrod în formă de fir, s-a încercat considerarea cilindricităţii cîmpului de difuziune, după ecuaţia lui Peters şi Lingane [16] :

$$\frac{i\tau^{1/2}}{AC} = \frac{nF\pi^{1/2}D^{1/2}}{2\left[1 - \frac{\pi^{1/2}D^{1/2}\tau^{1/2}}{4r_0} + \frac{D\tau}{4r_0^2} - \frac{3\pi^{1/2}D^{3/2}\tau^{3/2}}{32\,r_0^3} + \cdots\right]} \quad (1)$$

unde: C este concentraţia oxigenului mol/cm³; D — coeficientul de difuziune al oxigenului, cm²/s; n — numărul de electroni participanţi la reacţie; termenul din paranteză ($T.P.$) reprezintă efectul cilindricităţii cîmpului de difuziune, celelalte simboluri au semnificaţii cunoscute. Efectul cilindricităţii este cu atît mai mare cu cît τ şi D sînt mai mari, respectiv r_0 este mai mic. Pentru a uşura calculele, $T.P$ de la numitorul ecuaţiei (1) a fost dezvoltat şi calculat de Evans şi Price [19], datele fiind prezentate sub formă tabelară pentru diferite valori ale raportului $D^{1/2}/r_0$ şi pentru valori mai obişnuite ale lui τ, respectiv $D \simeq 10^{-5}$ cm²/s. În cazul cînd $r_0 \leqslant 0{,}7$ cm, $D^{1/2}/r_0 < 0{,}2\ s^{-1/2}$ şi τ descreşte, valoarea $T.P$ tinde spre unitate şi expresia (1) se apropie de ecuaţia lui Sand pentru difuziunea liniară [17] :

$$\frac{i\tau^{1/2}}{AC} = \frac{nF\pi^{1/2}D^{1/2}}{2} = 8{,}55 \cdot 10^4\, nD^{1/2} \quad (2)$$

În cazul nostru, $D^{1/2}/r_0 = 0{,}011\ s^{-1/2}$ ($D_{O_2} = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$ cm²/s în KCl 1M [20] şi, respectiv, $D_{O_2} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$ cm/s în NaOH 1M [21]) este mult mai mic decît $0{,}2 \cdot s^{-1/2}$, prin urmare valorile obţinute cu ecuaţia (1) nu diferă semnificativ de cele obţinute cu ecuaţia (2), indicînd că difuziunea în bună parte este liniară.

Valorile numărului de electroni „n" participanţi la reacţie au fost calculate pe baza ecuaţiei lui Karaoglanoff [17]:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{0{,}059}{n} \log\left[(\tau/t)^{1/2} - 1\right] \quad (3)$$

din coeficientul unghiular al dreptei:

$$\log\left[(\tau/t)^{1/2} - 1\right] = f(E) \quad (4)$$

unde: E este potenţialul la timpul t; $E_{\tau/4} = E^0$ — potenţialul redox normal (de echilibru) al sistemului. S-a obţinut $n \simeq 4$ în soluţii de KCl 1M (tabelul 1), KCl 1M + KOH 0,01 M (tabelul 2) şi $n \simeq 2$, respectiv $n = 1{,}6$, în soluţie de NaOH 1M (tabelul 3), corespunzător fiecărei trepte de electroreducere.

De asemenea, în tabele sînt date şi valorile pentru $E_{\tau/4}$. Se observă că $E_{\tau/4}$ este deplasat spre valori mai pozitive în soluţie de KCl 1M+KOH 0,01M (tabelul 2), faţă de soluţia de KCl 1M (tabelul 1), indicînd faptul că în acest caz procesul este mai reversibil. În soluţie de NaOH 1M, procesul de electroreducere devine şi mai reversibil, indicat de valorile celor două potenţiale $E_{I\tau/4}$ şi $E_{II\tau/4}$ (tabelul 3).

b. *Rezultate cu electrod tratat*

Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului pe electrozi pretrataţi (oxidaţi) s-au înregistrat la $i = 5 \cdot 10^{-5}$A în soluţie de KCl 1M saturată cu aer, curbele *1* din figurile 7 şi 8. Curbele *2* şi următoarele s-au obţinut succesiv fără repetarea pretratamentului, cînd electrozii se reduc treptat. Pe figurile 7 şi 8 se observă încă o undă de reducere la potenţial de aproximativ —0,4 V. Această undă corespunde reducerii filmului de oxigen chemosorbit $(O)_{ads}$. respectiv de oxid de argint Ag_2O format pe suprafaţa electrodului cu ocazia pretratamentului:

$$(O)_{ads} + H_2O + 2\bar{e} \longrightarrow 2HO^- \quad (5)$$

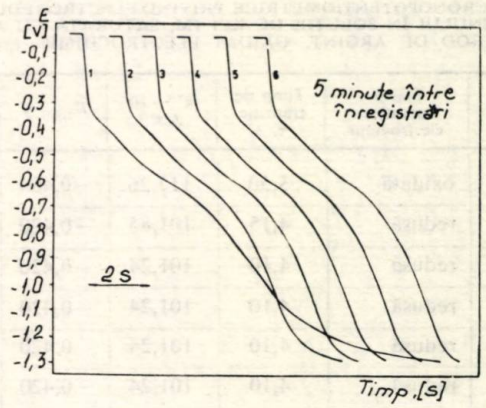


Fig. 7. Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului în soluţie de KCl 1M, saturată cu aer, pe electrod de argint oxidat chimic, $i = 5 \cdot 10^{-5}$:
1 — electrod oxidat; *2—6* — electrod redus, înregistrări paralele.

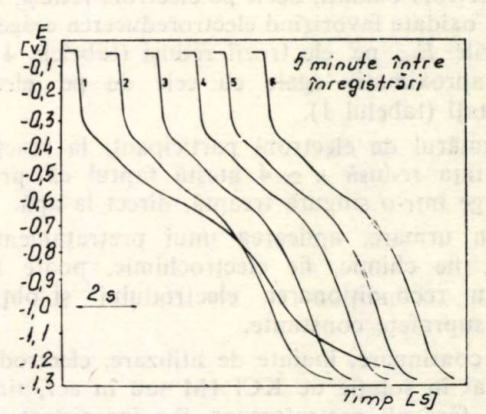


Fig. 8. Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului în soluţie de KCl 1M, saturată cu aer, pe electrod de argint oxidat electrochimic, $i = 5 \cdot 10^{-5}$:
1 — electrod oxidat; *2—6* — electrod redus, înregistrări paralele.

Prin urmare, timpii de tranziţie sînt mai mari pe electrozi oxidaţi, decît pe electrozi reduşi (tabelele 4 şi 5), deoarece pe electrodul oxidat (chemosorbit, Ag_2O) se reduce atît filmul de oxigen adsorbit, cît şi oxigenul dizolvat. Electrozii se reduc treptat, filmul se îndepărtează, şi ca urmare unda respectivă se diminuează.

Tabelul 4

DATE CRONOPOTENŢIOMETRICE PRIVIND ELECTROREDUCEREA OXIGENULUI ÎN SOLUŢIE DE KCl 1M, SATURATĂ CU AER, PE ELECTROD DE ARGINT, OXIDAT CHIMIC; $i = 5.10^{-5}$ A

Curba nr.	Starea suprafeţei electrodului	Timp de tranziţie, τ, s	$i \cdot \tau^{1/2} \cdot 10^6$, $A.s^{1/2}$	$E_{\tau/4}$, V	n
1	oxidată	4,80	109,54	−0,396	—
2	redusă	4,30	103,38	−0,426	3,90
3	redusă	4,25	103,07	−0,426	3,87
4	redusă	4,20	102,46	−0,426	3,92
5	redusă	4,20	102,46	−0,426	3,91
6	redusă	4,20	102,46	−0,426	3,88

Tabelul 5

DATE CRONOPOTENŢIOMETRICE, PRIVIND ELECTROREDUCEREA OXIGENULUI ÎN SOLUŢIE DE KCl 1M, SATURATĂ CU AER, PE ELECTROD DE ARGINT, OXIDAT ELECTROCHIMIC, $i = 5.10^{-5}$A

Curba nr.	Starea suprafeţei electrodului	Timp de tranziţie, τ, s	$i\tau^{1/2} \cdot 10^6$, $A.s^{1/2}$	$E_{\tau/4}$, V	n
1	oxidată	5,50	117,26	−0,404	—
2	redusă	4,15	101,85	−0,420	3,81
3	redusă	4,10	101,24	−0,420	3,85
4	redusă	4,10	101,24	−0,420	3,76
5	redusă	4,10	101,24	−0,420	3,79
6	redusă	4,10	101,24	−0,420	3,81

De asemenea, în tabelele 4 şi 5 sînt înscrise valorile $i \cdot \tau^{1/2}$, $E_{\tau/4}$ şi n. Valorile $E_{\tau/4}$ sînt mai pozitive pe electrozi oxidaţi, decît pe electrozi reduşi, suprafeţele oxidate favorizînd electroreducerea oxigenului. Valorile $E_{\tau/4}$ pe electrozii reduşi (tabelele 4 şi 5) sînt aproximativ egale cu cele de pe electrozii netrataţi (tabelul 1).

Numărul de electroni participanţi la reacţie pe suprafaţa redusă $n \simeq 4$ atestă faptul că procesul decurge într-o singură treaptă, direct la apă.

Prin urmare, aplicarea unui pretratament oxidativ, fie chimic, fie electrochimic, poate fi util pentru recondiţionarea electrodului şi obţinerea unei suprafeţe constante.

În continuare, înainte de utilizare, electrodul s-a păstrat în soluţie de KCl 1M sau în aer, timp de 48 h, fără alt pretratament. S-a înregistrat cronopotenţiograma de reducere a oxigenului pe acest electrod în soluţie de KCl 1M, saturată cu aer, la $i = 5 \cdot 10^{-5}$A, (curba *1*, fig. 9). Se observă că elec-

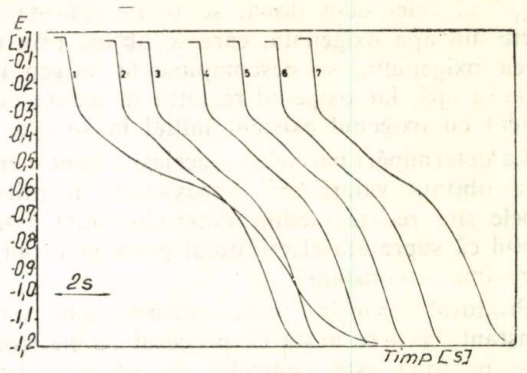


Fig. 9. Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului în soluţie de KCl 1M, saturată cu aer, pe electrod de argint păstrat în soluţie 48 h, $i = 5 \cdot 10^{-5}$ A:
1 şi *7* — electrod oxidat; *2—6* — electrod redus, înregistrări paralele.

Tabelul 6

DATE CRONOPOTENŢIOMETRICE PRIVIND ELECTROREDUCEREA OXIGENULUI ÎN SOLUŢIE DE KCl 1M, SATURATĂ CU AER, PE ELECTROD DE ARGINT PĂSTRAT ÎN SOLUŢIE DE KCl 1M, 48 h; $i = 5 \cdot 10^{-5}$ A

Curba nr.	Starea suprafeţei electrodului	Timp de tranziţie, τ, s	$i \cdot \tau^{1/2} \cdot 10^6$, $A.s^{1/2}$	$E_{\tau/4}$, V	n
1	oxidată	6,15	123,99	−0,460	—
2	redusă	4,25	103,07	−0,390	3,77
3	redusă	4,10	101,24	−0,390	3,80
4	redusă	4,10	101,24	−0,392	3,82
5	redusă	4,10	101,24	−0,384	3,81
6	redusă	4,10	101,24	−0,384	3,80
7	oxidată	4,85	110,11	−0,390	—

trodul s-a dezactivat. Curbele 2—6 s-au obţinut succesiv după înregistrarea primei cronopotenţiograme. Se constată din nou formarea unui film de oxigen adsorbit, care se reduce treptat. Valorile τ, $i \cdot \tau^{1/2}$, $E_{\tau/4}$ şi n sînt date în tabelul 6.

Timpul de tranziţie este mai mare pe suprafaţa dezactivată decît pe suprafaţa redusă, suprafaţa dezactivată îngreunînd procesul de electroreducere.

Valorile calculate pentru $E_{\tau/4}$ şi numărul de electroni pe suprafaţa redusă sînt apropiate de cele prezentate în tabelul 1.

Păstrînd în continuare electrodul în soluţie de KCl 1M timp de o oră, se constată, din nou, creşterea timpului de tranziţie, ca urmare a dezactivării electrodului (curba 7, fig. 9). Dezactivarea suprafeţei este cauzată de adsorbţia impurităţilor, iar prin activarea suprafeţei, impurităţile adsorbite sînt îndepărtate.

Concluzii

În cadrul studiului reducerii cronopotenţiometrice a oxigenului pe electrod de argint, s-au stabilit următoarele: 1) oxigenul se reduce electrochimic pe suprafaţa argintului; 2) electroreducerea are loc

fie într-o singură treaptă cu 4ē, în soluţii de KCl 1M şi KCl 1M+KOH 0,01M, fie în două trepte cu participarea a 2 ē, respectiv 1,6 ē, în soluţie de NaOH 1M; 3) electrodul de argint este un bun material de electrod şi se poate utiliza drept catod în senzorul de oxigen [22]; 4) este necesar ca electrodul să se păstreze în stare polarizată, prin aplicarea unei diferenţe de potenţial de 0,9 V între E_L şi E_R, pentru a împiedica dezactivarea senzorului; 5) prin pretratament chimic sau electrochimic se obţine o suprafaţă cu proprietăţi constante; 6) folosind un fir cu $r_0 = 0{,}4$ cm, difuziunea oxigenului spre electrod în esenţă este liniară.

Bibliografie

1. HOARE, J. P. „The Oxygen Electrode on Noble Metals" in Delahay P., Tobias A., (ed.), „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering,', VI, Interscience, New York, 1967.
2. HOARE, J. P., „The Electrochemistry of Oxygen", Interscience, New York, 1968. p. 236.
3. BOCKRIS, J. O. M. şi SRINIVASAN, S., „Fuel Cells: Their Electrochemistry", cap. 8, Mc. Graw Hill, New York, 1969, p. 412.
4. TARASEVICH, M. R., SADKOWSKI, A. şi YEAGER, E., „The Electrochemistry of Oxygen", in Conway B. E., Bookris J. O'M., Yeager E., Khan S. U. M. şi White R. E. (ed.), „Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 7, Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes", New York – London 1983, p. 301.
5. ANASTASIJEVIC N. A., VESOVIC V. şi ADZIC R. R., J. Electroanal. Chem., 229, 1987, p. 305.
6. LATIMER M. V. „The oxidation States of the Elements and Their Potentiales in Aqueous Solution", II Ed., Prentice-Hall Inc., New York, 1952, p. 38, 48.
7. HURLEN, T., SANDLER, Y. L. şi PANTIER, E. A., Electrochim. Acta, 11, nr. 10, 1966. p. 1 463.
8. DAMJANOVIC, A. şi SEPA, S., Electrochim.Acta, 15, 1970, p. 1 355.
9. KOZAWA, A., ZILIONIS, V. E. şi BRODD, R. J., J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci., 117, nr. 12, 1970, p. 1 474.
10. MORCOS, J., J. Electrochem. Soc., 122, nr. 8, 1975, p. 1 008.
11. BREZINA, M.' RIHA J, Chem. Listy, 74, nr. 7, 1980, p. 737.
12. PICĂ, E. M., „Electrochimia oxigenului, II", Bul. IPCN. 29/30, 1986/87, p. 70
13. SAWYER, D. T. şi DAY, R. J., Electrochim. Acta, 8, nr. 8, 1963, p. 589.
14. POURBAIX M., „Lectures on electrochemical corrosion", Plenum Press, New York, London, 1973.
15. DAVIS, C. D., „Applications of Chronopotentiometry to Problems in Analytical Chemistry" in Bard J., (ed.), „Electroanalytical chemistry" I, cap. 16, Arnold E., Dekker M., New York, 1966, p. 157.
16. ADAMS' R. N.' ‚Electrochemistry at Solid Electrodes" M. Dekker Inc., New York, 1969, p. 280.
17. KÉKEDY, L., „Senzori electrochimici metalici şi ionselectivi", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1987, p. 33.
18. RUSSEL, D. şi PETERSON, M., J. Electroanal. Chem. 5, 1963, p. 467.
19. EVANS, D. H. şi PRICE, J. E., J. Electroanal. Chem., 5, 1963. p. 77,
20. JORDAN, J. şi ACKERMAN, E., J. Am. Chem. Soc., 78, 1956, p. 2 979.
21. LINGANE J. J., J. Electroanal. Chem., 2, 1961, p. 296.
22. KÉKEDY, L., PIRĂU (PICĂ), E. M., FODOR, A. şi POP T., Brevet R.S.R., nr. 73629. 1979.

Intrat în redacţie: 26.V.1989

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA 1,1' – DIARILALCANILOR ASIMETRICI

Brevet nr. 97205

Invenţia se referă la un procedeu continuu pentru obţinerea 1,1'-diarilalcanilor asimetrici, utilizaţi ca fluide termice şi dielectrice.

Conform procedeului descris, se efectuează adiţia la hidrocarburile metilbenzenice cu reactivitate ridicată a unor monomeri vinilaromatici sau fracţiuni concentrate în aceştia, aleşi dintre stiren, viniltoluen, α-metilstiren, la temperatura de 40–50°C, un timp de contact de 30–90 min, raportul molar hidrocarbură/derivat vinilic fiind în limitele 2–3/1, în prezenţa unui catalizator acid în proporţie de 3–5% în greutate.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:
– înlocuieşte utilizarea mercurului în reacţie;
– înlătură pericolul de explozie prin înlocuirea acetilenei cu reactanţi lichizi;
– reduce consumul de energie electrică prin înlocuirea agentului de răcire (sub 0°C), cu apă rece;
– utilizează reactanţi uşor, accesibili.

Cerere de brevet nr. 128913
Data înregistrării: 04.07.87
Data publicării: 15.04.89
Int. Cl⁴: Co7Cl5/16
Titular: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării Ploieşti

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ACETONINEI

Brevet nr. 96131

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea acetoninei din acetonă şi amoniac gaz, în cataliză acidă eterogenă. Reacţia se efectuează la temperaturi apropiate de ale mediului ambiant, cuprinse între 5 şi 20°C, în prezenţa de 0,2–6% apă faţă de acetonă, la raporturi în greutate catalizator/acetonă cuprinse între 0,02 şi 5, utilizîndu-se drept catalizator un zeolit sau un schimbător de ioni, produsul brut separîndu-se direct prin sifonare sau decantare de pe stratul de catalizator şi prelucrîndu-se prin distilare fracţionată, cu recircularea fracţiunii de vîrf, iar catalizatorul rămas în vasul de reacţie reutilizîndu-se.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantajul că permite obţinerea de randamente bune cu cantităţi mult mai mici de catalizator decît în alte procedee cunoscute, catalizatorul putînd fi folosit în mai multe şarje succesive.

Cerere de brevet nr. 127855
Data înregistrării: 15.04.87
Data publicării: 19.11.88
Int. Cl.⁴:Co7D239/06
Soilicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti.
Titular: Combinatul Petrochimic, Piteşti.

VASILE COCHECI
VERONICA GITYE

Reducerea fenolilor în treapta de epurare biologică a unei stații orășenești

C.Z.: 628.543:547.562.1

S-au urmărit, pe o perioadă de peste un an, concentrația și reducerea fenolilor, determinați prin metode spectrofotometrice de absorbție în UV, în treapta de epurare biologică a unei stații orășenești de epurare, care prelucrează ape uzate cu un conținut de fenoli. S-a determinat concentrația maximă admisibilă de fenoli din influent, care se poate reduce la valoarea impusă prin reglementările în vigoare. S-au determinat, pe o microinstalație de laborator cu funcționare continuă, constantele modelelor matematice utilizate la epurarea biologică cu nămol activ a apelor uzate fenolice, specifice stației alese.

For more than a year, the concentration and reduction of phenols determined by spectrophotometric methods of UV absorption were followed in the biological treatment step of a town waste waters treatment station which treats phenols containing waste waters. The maximum allowable phenols concentration in the waste waters which can be reduced to the value required by the current regulations was determined. The constants of the mathematical models used in the biological treatment with active mud of the phenolic waste waters specific of the chosen station were determined in a lab continuous microplant.

В течение года с лишним следили за концентрацией и восстановлением фенолов, которые определялись спектрофотометрическими методами поглощения в УФ области, на стадии биологической очистки городской очистительной установки, перерабатывающей сточные воды, содержащие фенолы. Была определена предельно допустимая концентрация фенолов в инфлуенте, которая может быть понижена до значения, обязательного по действующим правилам. На лабораторной микроустановке непрерывного действия были определены константы математических моделей, используемых при биологической очистке фенольных сточных вод, специфических для выбранной установки, при помощи активированного шлама.

Stațiile mari de epurare a apelor uzate orășenești sînt concepute în așa fel, încît pe lîngă apele uzate menajere să epureze și ape uzate provenite de la unități industriale.

În stația de epurare studiată, aportul apelor uzate industriale este de aproximativ 33% din totalul debitelor prelucrate. Aceste ape uzate industriale provin de la unități industriale cu caracter diferit (din industria chimică, alimentară, ușoară, a materialelor de construcții, constructoare de mașini etc.), astfel că și poluanții introduși sînt de o largă varietate. În vederea bunei desfășurări a proceselor tehnologice de epurare biologică cu nămol activ și a proceselor de fermentare anaerobă a nămolurilor, poluanții industriali din aceste ape sînt permanent depistați cantitativ și calitativ, atît la sursele de evacuare, cît și pe traseul fluxului tehnologic al apei și al nămolului din stația finală de epurare.

În această lucrare s-a urmărit variația concentrației fenolilor — pe o perioadă de peste un an, din probe recoltate din 2 în 2 ore, atît din ape uzate brute, cît și din apele epurate biologic, ținîndu-se seama și de timpul de staționare a apei în treapta de epurare mecanobiologică a stației. Prin prelucrarea datelor obținute, s-au determinat:

1) concentrația maximă admisibilă de fenoli în influentul stației;

2) valorile constantelor modelului matematic propus de Lawrence și McCarty în procesul de epurare cu nămol activ a apelor uzate, specifice stației alese.

Pentru analiza fenolilor a fost pusă la punct o metodă rapidă de determinare, utilizînd metoda STAS 7167/65, pentru eliminarea interferențelor

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VERONICA GITYE, Întreprinderea Județeană de Gospodărie Comunală și Locativă — Bihor.

și antrenarea compușilor fenolici cu vapori de apă. Trasarea curbei de etalonare și identificarea cantitativă s-au efectuat prin metoda spectrofotometrică de absorbție în UV, cu un aparat SPEKORD UV-VIS, la 42 480 cm^{-1}, unde probele pregătite corespunzător prezintă un maximum de absorbție.

Apele reziduale fenolice rezultă de la o întreprindere cu profil chimic, atît din procesul de fabricație a acidului salicilic — conform sintezei Kolbe — Schmidt —, cît și a aspirinei, instalația de fabricare a acidului salicilic concurînd în cel mai înalt grad la poluarea apelor cu fenoli. De pe cele două platforme ale acestei întreprinderi chimice rezultă: 27 l/s debit mediu, cu un conținut mediu de 238 mg/l fenoli, de pe platforma veche, și 13 l/s debit mediu, cu un conținut mediu de 31 mg/l fenoli, de pe platforma nouă. Aceste ape reziduale fenolice se diluează cu apele uzate orășenești la aproximativ 1 900 l/s. Concentrația fenolilor la intrarea în stația de epurare ajunge astfel la o valoare medie anuală de 5,4 mg/l, determinată experimental. Din cauza unei insuficiente omogenizări, la evacuarea în rețeaua de canalizare concentrația fenolilor oscilează între 0,0 și 716 mg/l de pe platforma veche, respectiv 0,0 și 148 mg/l, de pe platforma nouă. Aceste oscilații de concentrații se resimt și în apele uzate brute intrate în stația de epurare, variațiile fiind între 0,0 și 14,0 mg/l fenoli.

Condiția calitativă impusă la evacuarea apelor uzate orășenești, epurate biologic, din stația de epurare, prevăzută în acordul Consiliului Național al Apelor pentru parametrul fenoli, este de 0,03 mg/l maximum, condiție foarte severă, cunoscîndu-se faptul că pentru ape de suprafață de categoria a III-a STAS-ul 4706/74 admite o concentrație de 0,05 mg/l fenoli.

Epurarea apelor uzate orășenești, în stația de epurare studiată, se face prin metode mecanobiologice cu nămol activ, în bazine de aerare, cu o capacitate totală de 24 000 m^3, la un timp de aerare mediu de 3,5 h. Urmărindu-se timp de peste un an reducerea fenolilor în treapta de epurare biologică a stației și posibilitatea încadrării în limita admisibilă la evacuarea în emisar, s-au obținut datele prezentate în figura 1.

Din aceste date reiese că fenolii se reduc la valoarea admisibilă la evacuare numai în cazul în care concentrația fenolilor din influent nu depășește 7 mg/l, aceasta fiind, deci, valoarea maximă admisibilă

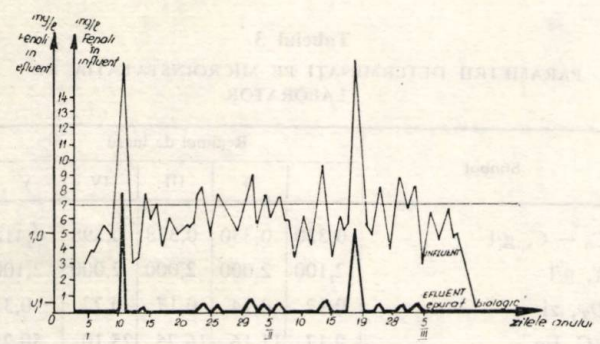


Fig. 1. Concentrația fenolilor în influentul și efluentul stației orășenești.

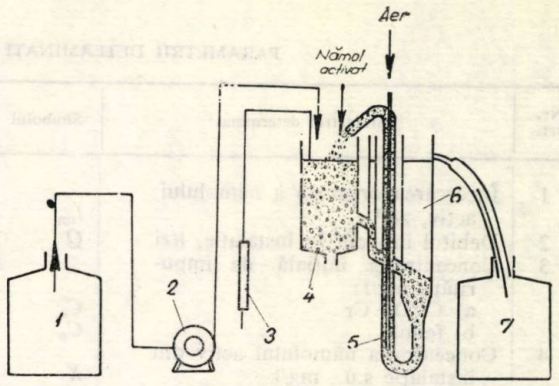


Fig. 2. Instalația de epurare biologică:
1 — vas de alimentare cu apă brută; *2* — pompă peristaltică; *3* — dispozitiv pentru măsurarea debitului de aer de la compresor; *4* — bazin de aerare; *5* — conductă de recirculare a nămolului; *6* — decantor secundar; *7* — vas de colectare a apei epurate.

la intrarea în stația de epurare. Sub această valoare, în cazul funcționării normale a treptei biologice, se respectă concentrația admisibilă la evacuare; peste această limită, valorile de la evacuare cresc direct proporțional cu creșterea valorii concentrației la intrare.

În continuare, s-au determinat, pe o microinstalație de laborator cu funcționare continuă, principalii parametri cinetici — constante ale modelelor matematice — în epurarea biologică a apelor uzate orășenești specifice stației alese, cu un conținut de fenoli de 13,22 mg/l și avînd o concentrație de substanțe organice, exprimate în CCO—Cr, de 438 mg/l. S-a lucrat în varianta care prevede exploatarea unei singure instalații la diverse încărcări ale nămolului, aplicate succesiv în timp [1].

Instalația de laborator din figura 2 a fost astfel concepută încît a permis un control riguros asupra debitelor de alimentare, recirculare și a aportului de aer, fiind alcătuită dintr-un vas de alimentare cu apă brută, pompă peristaltică, vas de aerare cu un volum de 3,84 l, decantor secundar — aerarea și recircularea efectuîndu-se cu un compresor de laborator — și un vas de colectare a efluentului epurat [2].

Pe această microinstalație s-au determinat parametrii prezentați în tabelul 1.

Pentru determinarea lui b — coeficientul consumului endogen de biomasă și a lui Y — coeficientul de producție, s-a utilizat relația generală de bilanț de materiale [3]:

$$\text{Acumularea de nămol} = \text{nămol format prin conversia impurităților organice} - \text{nămol consumat prin autooxidare}$$

$$\frac{DX_T}{D_t} = Y\frac{DC_T}{D_t} - bX_T$$

sau:

$$\frac{DX_T}{X_T D_t} = Y\frac{DC_T}{X_T D_t} - b$$

S-au calculat acești termeni (tabelul 2) și s-a reprezentat grafic corespondența dintre ei (fig. 3).

S-a reprezentat grafic $DX_T/(X_T D_t)$ — viteza specifică de creștere a nămolului activ pe unitatea

Tabelul 1

PARAMETRII DETERMINAŢI PE MICROINSTALAŢIA DE LABORATOR

Nr. crt.	Parametrul determinat	Simbolul	Regimul de lucru				
			I	II	III	IV	V
1	Încărcarea organică a nămolului activ, zi^{-1}	I_{on}	1,75	1,53	1,28	0,99	0,71
2	Debitul influent în instalaţie, l/zi	Q	32,26	26,86	22,58	17,45	12,47
3	Concentraţia iniţială de impurităţi, mg/l:						
	a) CCO—Cr	C_0	438	438	438	438	438
	b) fenoli	C_0	13,22	13,22	13,22	13,22	13,22
4	Concentraţia nămolului activ din instalaţie s.u., mg/l	X	2 100	2 000	2 000	2 000	2 100
5	Cantitatea totală de nămol activ, g:						
	a) s.u.	X_T	8,06	7,66	7,66	7,66	8,60
	b) s.u.v.	X_T	5,46	5,19	5,19	5,19	5,46
6	Cantitatea finală de impurităţi, mg/l:						
	a) CCO—Cr	C	109,00	89,60	59,70	39,80	19,90
	b) fenoli	C	1,65	1,20	0,40	0,00	0,00
7	Cantitatea de impurităţi îndepărtate zilnic, g/zi:						
	a) CCO—Cr	DC_T	10,61	9,35	8,54	6,94	5,24
	b) fenoli	DC_T	0,37	0,31	0,26	0,23	0,09
8	Cantitatea de nămol în exces, g/zi	DX_T	3,93	3,39	3,03	2,29	1,41
9	Timpul de aerare, h	t	2,85	3,43	4,08	5,28	7,39

Tabelul 2

PARAMETRII DETERMINAŢI PE MICROINSTALAŢIA DE LABORATOR

Simbol	Regimul de lucru				
	I	II	III	IV	V
DC_T, g/zi	10,61	9,35	8,54	6,94	5,24
DX_T, g/zi	3,93	3,39	3,03	2,29	1,48
D_T, zi	0,12	0,14	0,17	0,22	0,31
X_T, g	8,06	7,66	7,66	7,66	8,06
$DC_T/X_T D_T$, l/zi	11,06	8,57	6,56	4,12	2,11
$DX_T/X_T D_T$, l/zi	4,10	3,11	2,33	1,36	0,60

de volum de bazin de aerare, adică acumularea de nămol activ, faţă de $DC_T/(X_T D_t)$ — viteza specifică de utilizare a substratului pe unitatea de volum de aerare, adică material format prin conversia impurităţilor organice.

Pentru determinarea lui k — viteza specifică maximă de consum al substratului, adică constanta de viteză, a lui K_S — constanta de saturaţie şi a lui μ_m — viteza specifică maximă de creştere a microorganismelor, a fost utilizată relaţia care caracterizează modelul lui Lawrence şi McCarty [3]:

$$\frac{DC}{D_t} = \frac{k\,C\,X}{K_S + C}$$

care se poate aduce la forma:

$$\frac{1}{\frac{DC}{XD_t}} = \frac{K_S}{k}\frac{1}{C} + \frac{1}{k}$$

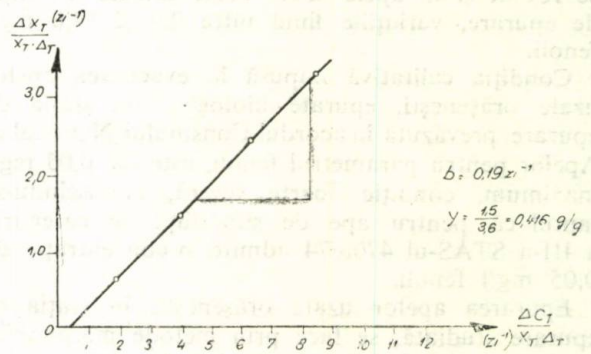


Fig. 3. Calculul coeficientului consumului endogen de biomasă (b) şi al coeficientului de conversie (Y).

Prin determinarea experimentală a corespondenţei dintre mărimile menţionate, au fost obţinute numeric valorile constantelor k şi K_S, valori în concordanţă cu cele găsite în literatura de specialitate (tabelul 3, fig. 4).

Tabelul 3

PARAMETRII DETERMINAŢI PE MICROINSTALAŢIA DE LABORATOR

Simbol	Regimul de lucru				
	I	II	III	IV	V
$C_0 - C$, g/l	0,330	0,350	0,378	0,398	0,418
X, g/l	2,100	2,000	2,000	2,000	2,100
D_T, zi	0,12	0,14	0,17	0,22	0,31
$1/C$, l/g	9,17	11,16	16,75	25,10	50,25
$(1/C_0 - C) \cdot XD_T$, zi	0,76	0,82	0,90	1,10	1,55

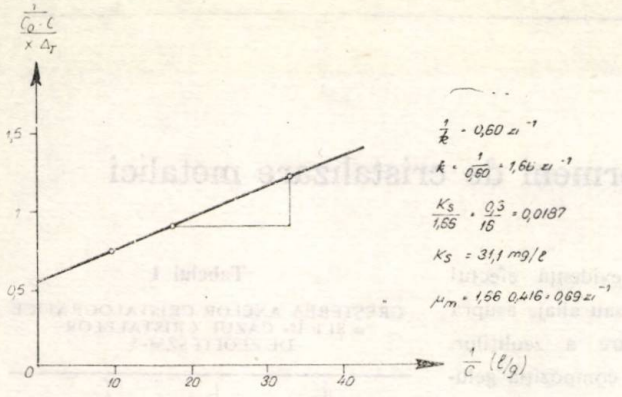


Fig. 4. Calculul constantei de viteză (k), al constantei de saturaţie (K_S) şi al vitezei specifice maxime de creştere a microorganismelor (μ_m).

Din datele experimentale obţinute rezultă:

În cazul staţiei orăşeneşti studiate, concentraţia maximă de 13,00 mg/l fenoli se reduce la 0,0 numai dacă timpul de aerare este mai mare de 5h. Pentru timpul real de aerare de 3,5 h concentraţia de fenoli din efluent depăşeşte valoarea maximă impusă de norme de 0,03 mg/l.

Acest lucru se întîmplă şi pe fluxul tehnologic de epurare din staţia studiată, unde la un timp real de 3,5 h se pot epura la parametrii ceruţi numai acele ape uzate în care concentraţia fenolilor nu depăşeşte valoarea de 7,00 mg/l.

Notaţii

C_o — concentraţia substratului în influent (M/V)
C — concentraţia substratului în bazinul de aerare, (M/V)
DC — variaţia concentraţiei de substrat (M/V)
I_{on} — încărcarea organică a nămolului activ ($M\,M^{-1}T^{-1}$)
K_S — constanta de saturaţie, (M/V)
b — coeficientul consumului endogen de biomasă, (T^{-1})
k — viteza specifică maximă de consum al substratului, constanta de viteză, (T^{-1})
Q — debitul de influent al instalaţiei, (V/T)
X — concentraţia nămolului activ din bazinul de aerare, (M/V)
X_T — cantitatea de nămol activ din bazinul de aerare, (M)
DX — variaţia concentraţiei de nămol activ, (M/V)
C_T — cantitatea de substrat îndepărtată într-un interval dat de timp, (M)
DX_T — cantitatea de nămol activ evacuată din procesul de epurare într-un interval de timp dat, (M)
μ_m — viteza specifică maximă de creştere a microorganismelor, (T^{-1})
Y — coeficientul de conversie, (M/M)

Bibliografie

1. OGNEAN, T. şi VAICUM, L., „Modelarea proceselor de epurare biologică", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1987.
2. VAICUM, L., „Epurarea apelor uzate", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1981.
3. LAWRENCE, A. şi McCARTY, P., J. SED ASCE, 96, nr. 3, 1970, p. 757.

Intrat în redacţie: 10.II.1989

recenzii

M. G. VORONKOV, E. A. MALENTINA şi V. K. ROMAN: Kremnekislorodniie soedinenia nemetallov. Proizvodniie azota i fosfora. **Combinaţii silicooxidice ale nemetalelor. Derivaţi ai azotului şi fosforului** Ed. Nauka, Novosibirsk, 1988, 361 pag.

Combinaţiile silicooxidice ale nemetalelor care conţin azot, fosfor, sulf prezintă o importanţă teoretică şi practică deosebită, deoarece acestea sînt utilizate în sinteza organică ca sintone şi reactivi auxiliari, în industrie ca agenţi de vulcanizare la rece a cauciucurilor siliconice cu masă moleculară mică (micromoleculare), catalizatori, iniţiatori de polimerizare, compuşi pentru obţinerea monomerilor şi oligomerilor siloxanici, compuşi biologic-activi etc. De asemenea, aceşti compuşi prezintă interes pentru teoria structurii şi capacităţii de reacţie a combinaţiilor chimice.

Monografia cuprinde două capitole şi este consacrată combinaţiilor organice şi anorganice care conţin grupările Si—O—N şi Si—O—P.

În capitolul 1 se descriu heterosiloxanii care conţin gruparea Si—O—N şi anume: săruri de amoniu ale silicaţilor, silanolilor şi siloxanilor, derivaţi silicoorganici ai hidroxilaminei, ai oximelor acizilor azotic, azotos şi nitronici. Pentru prima oară, acest tip de combinaţii este prezentat într-o formă unitară, avînd literatura prezentată pînă în anul 1986.

În capitolul al 2-lea, sînt sintetizate, destul de amănunţit, datele asupra derivaţilor silicooxidici ai fosforului şi se referă la materialele publicate în perioada 1967—1987.

În acest capitol, sînt prezentate combinaţiile care conţin gruparea Si—O—P rezultată din interacţiunea unor compuşi anorganici ai siliciului ca: bioxid de siliciu, tetraclorură de siliciu, acizi polisilicici cu peroxid de fosfor, acizi fosforici, fosfaţi şi halogenuri de fosfor. În continuare, sînt descrise combinaţiile organosilicice cu fosfor rezultate din reacţia derivaţilor organici ai siliciului cu diferite combinaţii organice şi anorganice ale fosforului.

În subcapitole separate se prezintă metodele de sinteză, structura şi proprietăţile fizice şi chimice, transformările chimice, metodele de analiză, activitatea biologică şi posibilităţile de aplicare a acestor heterosiloxani.

Volumul, prin cele 1 297 referinţe bibliografice, realizează şi o cercetare bibliografică în domeniu.

Monografia se adresează cercetătorilor care lucrează în domeniul chimiei şi tehnologiei combinaţiilor element—organice, al sintezei organice şi al chimiei silicaţilor.

N. VOICULESCU

PETRU ONU şi DUMITRU GÂNJU

Obţinerea zeoliţilor sintetici folosind germeni de cristalizare metalici

Zeoliţii sintetici prezintă o importanţă practică şi ştiinţifică deosebită. Din punct de vedere aplicativ, ei sînt utilizaţi în procese de separare a gazelor, hidrocarburilor, în procese de schimb ionic şi, în special, în domeniul catalizei. Ca urmare, o parte din zeoliţi, cum sînt cei de tip A, Y, ZSM, mordenit etc., sînt produse de mare tonaj, iar condiţiile de sinteză a acestora constituie în continuare un domeniu de mare interes ştiinţific. Pentru obţinerea lor se foloseşte, de obicei, un gel aluminosilicic, cu o anumită compoziţie, care este supus cristalizării în condiţii determinate de temperatură şi *p*H. Pentru mărirea vitezei de reacţie şi reducerea timpului de cristalizare se folosesc diferite metode, foarte cunoscută fiind metoda care utilizează germeni de cristalizare. De obicei, aceştia se obţin din materiile prime din care se sintetizează zeoliţii şi sînt folosiţi şi pentru dirijarea procesului de cristalizare, acceleratori ai acestuia, precum şi la reglarea mărimii cristalelor de zeolit.

În această lucrare sînt prezentate unele rezultate privind utilizarea cristalitelor din structura metalelor sau aliajelor drept acceleratori ai procesului de cristalizare a zeoliţilor.

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate pe geluri de aluminosilicaţi, din care cristalizează zeoliţi de tip mordenit şi ZSM-5. Pentru prepararea mordenitului s-au folosit silicat de sodiu, soluţie de sulfat de aluminiu şi hidroxid de sodiu, iar pentru obţinerea de zeolit ZSM-5 s-au utilizat silicat de sodiu, soluţie de sulfat de aluminiu, soluţie de acid sulfuric şi alcool etilic.

Dr. chim. PETRU ONU şi chim. DUMITRU GÂNJU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pentru a pune în evidenţă efectul cristalitelor din metale sau aliaje asupra procesului de cristalizare a zeoliţilor, s-a menţinut constantă compoziţia gelurilor de aluminosilicaţi şi s-au variat natura metalului, forma de prezentare (şpan, tablă, site, bile) şi cantitatea acestuia. Cristalizarea zeoliţilor s-a efectuat în autoclavă, la temperatura de 180±5°C şi presiunea corespunzătoare. Cristalinitatea produselor s-a determinat prin metoda difractometrică, folosind un aparat TUR-M62, iar măsurarea axelor cristalografice s-a efectuat prin metoda microscopică. Dintre metale s-au folosit, în special, tranziţionalele de tip f, precum şi aliaje ale acestora. Pentru a mări contactul dintre cristalite şi gelul alumino-silicic şi pentru a evita impurificarea mediului de reacţie, materialele metalice folosite au fost tratate chimic prin decapare. Rezultate foarte bune s-au obţinut cu aliaje de tip inox şi sub formă de şpan. Datele experimentale prezentate în această lucrare au fost obţinute pe un şpan de oţel V2A, aşchiat cu viteză mică, pentru a se evita încălzirea la temperatură mare şi formarea unei pelicule superficiale de oxizi ai metalelor componente.

Rezultate şi discuţii

Determinările experimentale au pus în evidenţă faptul că metalele, prin structura lor cristalină, accelerează procesul de cristalizare a gelurilor din care se obţin zeoliţii sintetici. Acţiunea lor este proporţională cu suprafaţa de contact al metalului cu gelul aluminosilicic. Cu cît aceasta este mai mare, cu atît viteza de cristalizare creşte şi produsul obţinut are o cristalinitate mai bună.

Din literatura de specialitate reiese faptul că timpul de cristalizare a unui zeolit ZSM-5 este de 10—25 h [1—2], în timp ce prin metoda prezentată în această lucrare el poate fi redus la aproximativ 2—3 h. Din tabelul 1 reiese că, practic, procesul de cristalizare s-a terminat în 2 h, după care a avut loc creşterea treptată a cristalelor. Studiul cu raze *X* al metalelor şi aliajelor a pus în evidenţă faptul că cristalele reale din care se compun acestea sînt formate dintr-un mozaic de cristale mici, numite şi cristalite [3]. Numărul cristalelor mici din cristalite fiind mare, ele iniţiază un număr mare de germeni de cristalizare în gelul aluminosilicic, mărind astfel viteza de cristalizare şi favorizînd obţinerea unor cristale mici. Analiza microscopică a acestora arată că aproximativ 80—90% din totalitatea cristalelor de zeolit, indiferent de timpul lor de contact cu mediul de cristalizare, au aceeaşi mărime, iar restul sînt mai mici. Utilizarea drept acceleratori de cristalizare a oţelurilor aliate cu crom, nichel prezintă avantajul că au o solubilitate foarte mică, se recuperează în totalitate şi pot fi utilizate pentru un număr mare de sinteze.

Tabelul 1

CREŞTEREA AXELOR CRISTALOGRAFICE *a* ŞI *c* ÎN CAZUL CRISTALELOR DE ZEOLIT SZM-5

Temperatura, °C	Timpul de cristalizare, h,	Axa cristalografică *a*, μ	Axa cristalografică *c*, μ
180	2	0,50	0,18
180	4	1,12	0,50
180	6	1,68	0,75
180	8	2,87	1,25

Bibliografie

1. DWYER, F. G., CHESTER, W., CHU PO-CHEN, PO., DEPTFORD, W., CORMIER, W. E. şi CLARKSBORO, J. Brevet S.U.A. nr. 4375458, 1983.
2. * * * Brevet R.D.G. nr. 237605/6, 1982;
3. TRUŞCULESCU, M., „Studiul metalelor" Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.

Intrat în redacţie: 28.IX.1988

MARIA GAVRILESCU, RODICA ROMAN, ALEXANDRU SAUCIUC, ALEXANDRU PINTILIE, ALEXANDRU PASCAL, MATEI MACOVEANU

Optimizarea condițiilor de transfer de masă al oxigenului într-un bioreactor

Una dintre problemele importante ale proiectării unui bioreactor o constituie alegerea celui mai avantajos sistem de agitare și a condițiilor de funcționare a acestuia.

Sistemul de agitare folosit trebuie să asigure distribuția uniformă a miceliului pe întregul volum al bioreactorului și, de asemenea, distribuirea uniformă a tuturor celorlalți nutrienți. În același timp, gradienții de temperatură în masa de biosinteză trebuie să fie cît mai mici, iar viteza procesului de transfer de căldură între mediul de cultură și suprafețele de răcire să fie cît mai mare [1].

Lichidul de biosinteză are o mare capacitate de a dizolva zaharurile și în orice moment acestea pot fi în cantitate suficientă în soluție pentru a satisface necesarul microorganismelor pentru circa 5—10 min, sau chiar mai mult. Capacitatea mediului de cultură de a dizolva oxigenul este cu cel puțin un ordin de mărime mai mică; pentru un lichid activ de concentrație micelială obișnuită, se pot asigura circa 15—30 s de respirație normală [1].

Din cele menționate rezultă că, într-un proces de biosinteză, alimentarea cu oxigen reprezintă unul dintre factorii determinanți.

Condițiile optime pentru creșterea microorganismelor și formarea produsului biosintezei sînt diferite, în funcție de temperatură, *p*H, intensitatea agitării și necesarul de oxigen [2]. Treapta limitativă a procesului poate fi transferul de masă al oxigenului din aer (utilizat ca sursă de oxigen) în faza lichidă. Elementul activ, capabil să îmbunătățească condițiile de transfer al oxigenului în bioreactoarele clasice, este agitatorul mecanic.

Eficiența agitării într-un bioreactor clasic este în funcție de puterea consumată. Creșterea puterii consumate pentru agitare poate conduce la creșteri importante ale coeficientului de transfer de masă al oxigenului, dar costurile energetice limitează această posibilitate [2].

În lucrare s-a urmărit stabilirea condițiilor optime de funcționare a unui bioreactor cu agitare mecanică, astfel încît să se asigure o valoare maximă a coeficientului global de transfer de masă al oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă și, în același timp, o putere specifică minimă.

Partea experimentală

Au fost considerate două criterii de optimizare:

y_1 = coeficientul global de transfer de masă al oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă (mmol $O_2/l_{med.}$ h);

y_2 = puterea agitatorului/volum mediu de biosinteză (kW/m³).

La stabilirea condițiilor de agitare s-a avut în vedere realizarea unei valori maxime pentru y_1 și a unei valori minime pentru y_2.

Coeficientul global de transfer de masă al oxigenului a fost determinat prin metoda oxidării sulfitului [3]. În principiu, metoda nu implică determinarea directă a concentrației oxigenului dizolvat, ci a vitezei reacției de oxidare cu aer a sulfitului de sodiu în soluție, la sulfat, în prezența ionilor Cu^{2+}, drept catalizator. Viteza reacției de oxidare este de ordin zero, în raport cu oxigenul, încît oxigenul care se dizolvă este imediat consumat pentru oxidarea sulfitului, iar viteza de oxidare este echivalentă cu coeficientul global de transfer de masă al oxigenului. Bioreactorul se umple cu o soluție Na_2SO_3 0,5 M, în care se barbotează aer în condiții de lucru fixate, în prezența ionilor Cu^{2+}. La intervale de timp determinate, sînt prelevate probe și se titrează excesul de Na_2SO_3 cu o soluție de iod 0,1 N.

În ceea ce privește puterea consumată la agitare, P, aceasta a fost stabilită pe baza măsurătorilor de tensiune și intensitate ale curentului electric la funcționarea în sarcină, P_1, și în gol, P_0, a agitatorului:

$$P = P_1 - P_0 \qquad (1)$$

Puterea astfel determinată a fost raportată la volumul de lucru, V, obținîndu-se astfel puterea specifică consumată la agitare, P/V.

Experimentele au fost conduse într-un stand care are ca element principal un bioreactor (fig. 1) cu volumul util de 24 l *(1)*, echipat cu un barbotor de aer *(2)*, agitator *(3)* și patru șicane *(4)*. Agitatorul este acționat de un motor de curent continuu cu o turație variabilă pînă la 800 rot./min. Elementul activ al agitatorului este o turbină cu șase palete standardizate (5) sau modificate. Întregul ansamblu este racordat la un tablou dotat cu aparatură de măsură și control al factorilor studiați.

Factorii a căror influență asupra lui y_1 și y_2 a fost studiată, sînt:

- x_1 — factor de modificare a paletelor turbinei, adimensional (se referă la modificarea continuității suprafeței paletei);
- x_2 — turația agitatorului, rot/min;
- x_3 — viteza specifică de aerare, l_{aer}/l_{mediu} min;
- x_4 — temperatura mediului, °C.

Toate celelalte mărimi care caracterizează bioreactorul analizat au fost păstrate constante în toate experimentele efectuate, modificîndu-se numai valorile factorilor x_1, x_2, x_3, și x_4, adică valorile variabilelor de decizie considerate.

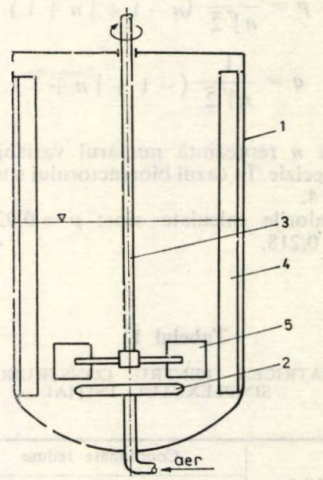


Fig. 1. Schema de principiu a bioreactorului analizat.

În cazul bioreactorului pe care s-au efectuat experimentele, variabilele de decizie au putut lua valori pe următoarele domenii:

$x_1 = 0 \div 0{,}7$
$x_2 = 100 \div 600$ rot./min
$x_3 = 0{,}1 \div 1$ l_{aer}/l_{mediu} min
$x_4 = 24 \div 38$°C

Experimentele au fost efectuate în absența microorganismelor, cu soluție de sulfit de sodiu 0,5 M, cu densitatea 1 027 kg/m³ și viscozitatea de $1{,}058.10^{-3}$ Pa.s.

Din datele din literatura de specialitate, precum și din experimentele preliminare efectuate pe bioreactorul studiat, se poate prevedea că cele două criterii de optimizare considerate, y_1 și y_2, nu variază simultan în sensul dorit. Din acest motiv, s-a considerat drept criteriu principal de optimizare numai y_1, iar pentru y_2 s-a stabilit un domeniu admisibil de variație. La scara la care s-au efectuat experimentările, pentru bioreactorul studiat, domeniul admisibil este:

$$2 \leqslant y_2 \leqslant 4 \text{ (kW/m}^3\text{)} \qquad (2)$$

Prezentarea și interpretarea datelor

În absența unei relații funcționale care să descrie dependența criteriului de optimizare considerat (y_1) de variabilele de decizie (x_1, x_2, x_3, x_4), stabilirea soluției optime s-a făcut cu ajutorul unei metode de optimizare experimentală, și anume metoda secvențială Simplex [5, 6].

Se consideră simplexul inițial format dintr-un punct de start, experiența nr. 1, și alte patru puncte, experiențele nr. 2,

Ing. MARIA GAVRILESCU, ing. RODICA ROMAN, ing. ALEXANDRU SAUCIUC, ing. ALEXANDRU PINTILIE și ing. ALEXANDRU PASCAL, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iași.
Dr. ing. MATEI MACOVEANU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

3, 4 şi 5, ale căror coordonate reduse sînt obţinute plecînd de la matricea prezentată în tabelul 1. Valorile p şi q din tabelul 1 sînt calculate cu relaţiile:

$$p = \frac{1}{n\sqrt{2}}(n - 1 + \sqrt{n+1}) \quad (3)$$

$$q = \frac{1}{n\sqrt{2}}(-1 + \sqrt{n+1}) \quad (4)$$

unde n reprezintă numărul variabilelor de decizie. În cazul bioreactorului studiat, $n = 4$.

Valorile calculate sînt: $p = 0{,}925$ şi $q = 0{,}218$.

Tabelul 1

MATRICEA PENTRU CONSTRUIREA SIMPLEXULUI INIŢIAL

Vîrf (experiment)	Coordonate reduse			
	X_{i1}	X_{i2}	X_{i3}	X_{i4}
1	0	0	0	0
2	p	q	q	q
3	q	p	q	b
4	q	q	p	q
5	q	q	q	p

Pentru fiecare din cele patru variabile de decizie considerate s-a pornit de la un nivel de bază şi s-a folosit un anumit pas de variaţie. Datele sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

NIVELUL DE BAZĂ ŞI PASUL DE VARIAŢIE ALE VARIABILELOR DE DECIZIE

Variabilă	Nivel de bază	Pas de variaţie
x_1	0,36	0,18
x_2	200	100
x_3	0,50	0,20
y_4	32	4

Plecînd de la matricea de construire a simplexului iniţial, în variabile reduse, s-au determinat valorile variabilelor reale cu ajutorul relaţiei:

$$x_{ij} = x_{oj} + X_{ij} \cdot \Delta x_j \quad (5)$$

unde:

- x_{ij} este coordonata reală x_j a punctului i;
- x_{oj} — coordonata reală x_j a punctului de start;
- X_{ij} — coordonata redusă X_j a punctului i;
- Δx_j — pasul de variaţie ales pentru coordonata j.

Valorile variabilelor reale corespunzătoare vîrfurilor simplexului iniţial sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

EVOLUŢIA SIMPLEXULUI

Vîrf (experiment), i	Coordonate reale				Răspuns experimental	
	x_1	x_2, rot./min	x_3, $\frac{l_{aer}}{1\ min}$	x_4, °C	y_1, mmol $O_2/l_{med.}$ h	y_2, kW/m³,
1	0,36	200	0,50	32	14,30	0,303
2	0,50	220	0,55	33	11,07	0,334
3	0,40	300	0,55	33	36,01	1,092
4	0,40	220	0,70	33	15,23	0,736
5	0,40	220	0,55	36	15,42	0,930
6	0,25	250	0,60	34	26,50	0,550
7	0,36	380	0,90	38	57,50	1,050
8	0,25	400	0,76	38	90,00	1,280
9	0,18	600	1,00	38	172,00	2,630
10	0,25	600	1,00	38	189,00	2,370
11	0,18	215	0,70	37	17,50	0,970

În continuare, s-a determinat experimental răspunsul în condiţiile corespunzătoare celor patru puncte, reprezentînd vîrfurile simplexului iniţial. Valorile găsite sînt date în tabelul 3.

Conform metodei secvenţiale simplex, s-a căutat cel mai slab răspuns. Acesta este cel corespunzător vîrfului 2 al simplexului iniţial. Aplicînd algoritmul metodei simplex, se caută un nou vîrf, care este simetricul vîrfului cel mai slab. În acest scop se foloseşte relaţia:

$$x_{6j} = \frac{2}{n}\left(\sum_{i=1}^{5} X_{ij} - X_{2j}\right) - X_{2j} \quad (6)$$

În acest mod se obţine un nou vîrf şi se foloseşte un nou simplex format din vîrfurile 1, 3, 4, 5 şi 6. Datele obţinute conform metodei simplex prezentate sînt arătate în tabelul 3.

Avînd în vedere precizia cu care au fost efectuate experimentele, precum şi limitările tehnice şi tehnologice, s-a considerat ca soluţie optimă setul de valori ale variabilelor de decizie corespunzătoare experimentului 10, cînd se realizează o valoare a coeficientului global de transfer de masă al oxigenului de 189 mmol O_2/l_{mediu} · h şi în acelaşi timp se menţine puterea specifică în limitele prestabilite (2,37 kW/m³).

Concluzii

a. Au fost stabilite condiţiile de funcţionare a unui bioreactor, care să asigure o valoare maximă a coeficientului global de transfer de masă al oxigenului din faza gazoasă în faza lichidă (189 mmol O_2/l_{mediu} h) şi o putere specifică minimă a agitatorului (2,37 kW/m³), constatîndu-se că intensificarea transferului de masă al oxigenului este strîns legată de configuraţia şi condiţiile de funcţionare a agitatorului.

b. Pentru stabilirea soluţiei optime ($x_1 = 0{,}25$; $x_2 = 600$ rot./min; $x_3 = 1{,}0$ l_{aer}/l_{mediu} min; $x_4 = 38$°C), s-a aplicat cu bune rezultate o metodă de optimizare experimentală, şi anume metoda secvenţială Simplex.

Bibliografie

1. BRYANT, J., „Advances in Biochemical Engineering", 5, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
2. BLAKEBROUGH, N., B., „Biochemical and Biological Engineering Science", I, Academic Press, London, 1967.
3. MAGEARU, V., „Controlul analitic al proceselor biotehnologice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, p. 182.
4. NAGATA, S., „Mixing Principles and applications", John Wiley & Sons Ltd. New York, 1975.
5. SPENDLEY, W., HEXT, G., R. şi HIMSWORTH, F., R., Technometrics, 4, 1962, p. 441.
6. PORTE, C., DEBREILLE, W. şi DELACROIX, A., L'actualité chimique, 8, 1984, p. 45.

Intrat în redacţie: 9.IX.1988

RADU Z. TUDOSE, HOCINE KADI

Uscarea materialelor granulare în strat fix străbătut de agentul termic

Într-o lucrare anterioară s-au prezentat rezultatele unor cercetări teoretice şi experimentale obţinute la uscarea unei sfere poroase imersate în agentul termic gazos [1]. Cu ajutorul unui model analog, s-a determinat pe cale experimentală viteza locală de uscare pe conturul unei sfere [2].

Această lucrare se referă la un studiu experimental al uscării straturilor granulare fixe, străbătute, în sens descendent, de agentul termic. S-au urmărit viteza de uscare globală şi distribuţia axială şi radială a umidităţii în strat, în funcţie de viteza şi temperatura agentului termic.

1. Tehnica experimentală

Cercetările experimentale s-au efectuat pe o instalaţie de laborator, prevăzută cu un circuit închis, format dintr-o conductă de oţel inoxidabil cu diametrul de 148 mm (fig. 1).

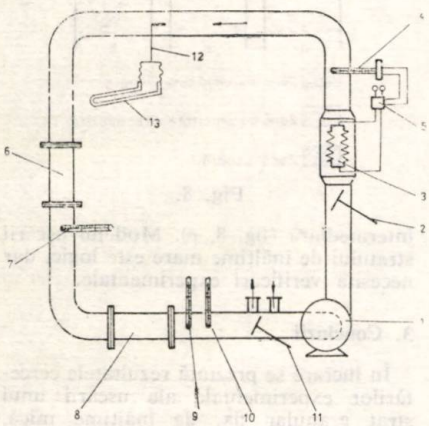


Fig. 1.

Debitul de aer transportat de ventilatorul *1* este reglat cu clapeta *2* şi încălzit în camera *3* pînă la temperatura fixată la termometrul cu contact *4*. Sistemul de reglare *5* asigură menţinerea constantă a temperaturii. Pe traseul circuitului sînt prevăzute două camere de experienţă, *6* şi 8, uşor demontabile, confecţionate din sticlă termorezistentă. Termometrul *7* indică temperatura aerului la ieşirea din camera de experienţă *6*. Două termometre (uscat şi umed), *9* şi *10*, dispuse după camera *8*, servesc la determinarea umidităţii relative a aerului. Clapeta *11*, montată între două racorduri ce comunică cu exteriorul, serveşte la reglarea raportului între aerul proaspăt şi recirculat.

Viteza aerului s-a măsurat cu un tub Pitot-Prandtl *12*, legat la un manometru diferenţial înclinat *13*.

Experimentările s-au făcut cu granule de porolit de formă rotunjită, cu diametrul de aproximativ 20 mm, aşezate în strat fix în camera de experimentare, prevăzută, la partea inferioară, cu o sită. Înălţimea stratului a fost de 285 mm şi diametrul de 148 mm. Umezirea s-a făcut cu apă distilată, timp de 24 h, într-un exicator care s-a vidat de mai multe ori, pentru eliminarea aerului din porii granulelor.

S-a lucrat cu viteze ale aerului cuprinse între 2,75 şi 5,7 m/s şi temperaturi situate între 82,5 şi 96°C.

Viteza globală de uscare a întregului strat s-a determinat prin demontarea şi cîntărirea camerei cu stratul de material.

Determinarea umidităţii locale în strat s-a făcut cu ajutorul unor granule marcate cu diferite culori. Granulele au fost cîntărite în fiole închise, în stare uscată şi după umezire completă. Ele au fost dispuse în strat la trei niveluri diferite: la partea superioară a stratului (nivel considerat zero), la adîncimea de 140 mm şi la baza stratului, 285 mm. La fiecare nivel au fost aşezate, la distanţe de 7, 21, 36 şi 51 mm de centrul stratului, cîte patru granule marcate. Umiditatea granulelor-trasor s-a determinat prin cîntărire pe parcursul procesului de uscare.

2. Rezultate experimentale

Cinetica uscării unui strat fix de material granular, străbătut în sens descendent de agentul termic gazos, este similară cu cea a unui strat fix căldat pe suprafaţă. Viteza de uscare în funcţie de umiditatea stratului (kg umiditate/kg umiditate iniţială) prezintă două perioade distincte (fig. 2). În prima perioadă, cu viteză constantă, se îndepărtează umiditatea de pe suprafaţa granulelor, determinant fiind transferul prin stratul-limită exterior [1]. Viteza de uscare este dependentă de viteza şi temperatura aerului.

În perioada de uscare cu viteza continuu descrescătoare, frontul de evaporare se deplasează în interiorul granulelor. Zona uscată, continuu crescătoare, constituie o rezistenţă suplimentară la difuziunea vaporilor, determinînd scăderea permanentă a vitezei procesului.

Uscarea unei singure granule cu diametrul de 21,4 mm, în aceleaşi condiţii termice şi hidrodinamice, a condus la rezultate similare (fig. 3). La începutul

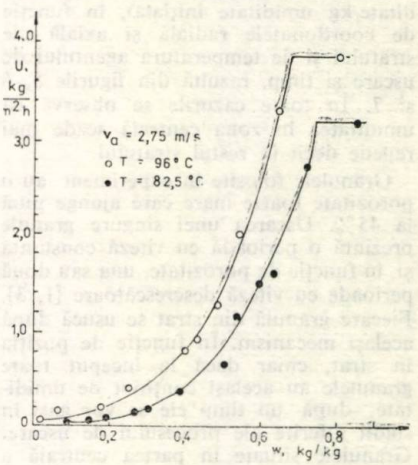


Fig. 2.

procesului, evaporarea umidităţii de pe suprafaţa granulei este influenţată la viteza agentului termic. Parametrii hidrodinamici la curgerea în jurul unei singure granule diferă de cei corespunzători unui strat fix, ceea ce explică, în faza incipientă, o viteză de uscare mai mare în cazul granulelor izolate. În continuare, viteza medie de uscare a granulei şi a stratului are, aproximativ, aceeaşi valoare. O asemenea concordanţă apare numai la straturile de înălţime mică. Straturile înalte, din cauza creşterii conţinutului de umiditate în faza gazoasă, prezintă viteze globale de uscare mai mici. De altfel, datele experimentale pentru stratul fix (fig. 3) ilustrează tendinţa de scădere a vitezei de uscare.

Variaţia umidităţii îndepărtate din stratul fix, în funcţie de timp şi coordonatele

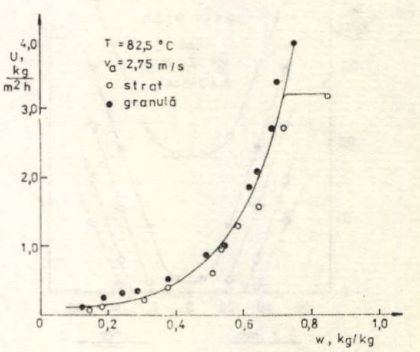


Fig. 3.

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE şi dr. ing. HOCINE KADI, Institutul Politehnic, Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

radială şi axială, rezultă din figura 4. Fracţiunile de umiditate îndepărtate în unitatea de timp, la capătul superior al stratului ($h = 0$ mm) şi în zona centrală ($r = 7$ mm), sînt mai mari. Partea centrală a stratului se usucă într-un interval de timp mai mic de o oră (umiditatea îndepărtată $w = 1$), datorită distribuţiei neuniforme a vitezei agentului de uscare pe secţiune. În centrul stratului, viteza de curgere şi intensitatea transferului de căldură sînt mai mari.

Variaţia umidităţii stratului (kg umiditate/kg umiditate iniţială), în funcţie de coordonatele radială şi axială ale stratului şi de temperatura agentului de uscare şi timp, rezultă din figurile 5, 6 şi 7. În toate cazurile se observă că umiditatea în zona centrală scade mai repede decît în restul stratului.

Granulele folosite în experiment au o porozitate foarte mare care ajunge pînă la 45%. Uscarea unei singure granule prezintă o perioadă cu viteză constantă şi, în funcţie de porozitate, una sau două perioade cu viteză descrescătoare [1, 3]. Fiecare granulă din strat se usucă după acelaşi mecanism. În funcţie de poziţia în strat, chiar dacă la început toate granulele au acelaşi conţinut de umiditate, după un timp ele se vor găsi în stadii diferite ale procesului de uscare. Granulele situate în partea centrală a stratului sînt avantajate de o viteză mai mare a aerului şi de un aport suplimentar de căldură, ceea ce le situează într-un stadiu de uscare mai avansat, faţă de restul stratului. Granulele de la partea inferioară a stratului, pe tot parcursul procesului, se usucă mai lent. Aerul, curgînd în sens descendent, prezintă un conţinut de umiditate continuu crescător, creşte presiunea parţială a vaporilor de apă, ceea ce diminuează forţa motrice a procesului de difuziune. În acelaşi timp scade temperatura.

Straturile granulare fixe cu înălţime mare se vor usca după un mecanism mai complicat. Rezultatele experimentale din lucrare sugerează acest mecanism (fig. 8).

La capătul superior al stratului, prin care intră agentul termic, se formează o zonă de uscare ce coboară în partea centrală pînă la un anumit nivel, unde aerul devine saturat cu umiditate (dacă temperatura aerului este mai mică decît temperatura de fierbere a lichidului). În restul stratului, umiditatea este nemodificată (fig. 8,*a*). În momentul în care apare o zonă complet uscată, începe cel de-al doilea stadiu al procesului. Stratul conţine trei zone: cu umiditate iniţială, cu umiditate intermediară şi zona uscată, (fig. 8, *b*). Dispariţia zonei cu umiditate iniţială marchează începerea celui de-al treilea stadiu, stratul conţinînd o zonă uscată şi o zonă cu umiditate

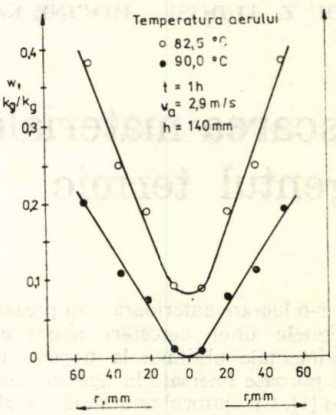


Fig. 7.

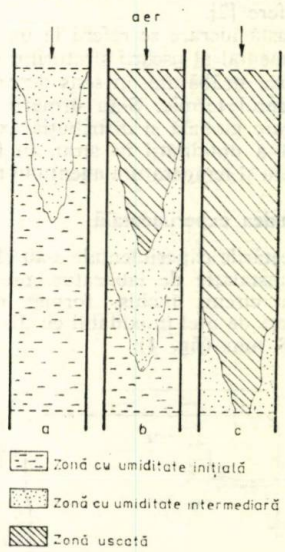


Fig. 8.

intermediară (fig. 8, *c*). Modelul uscării stratului de înălţime mare este logic, dar necesită verificări experimentale.

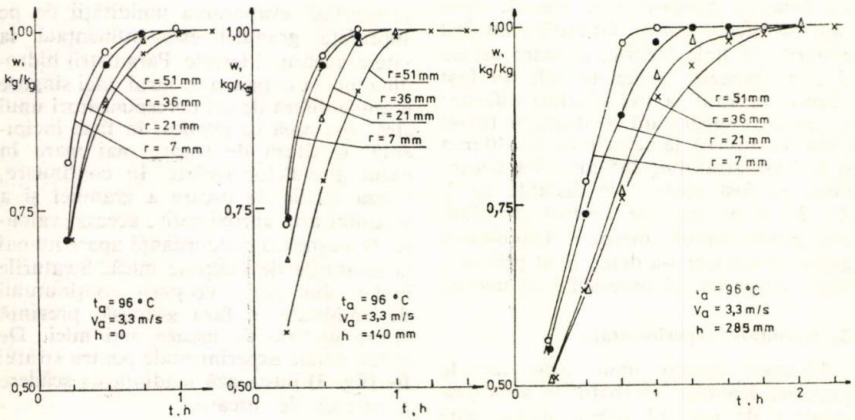


Fig. 4.

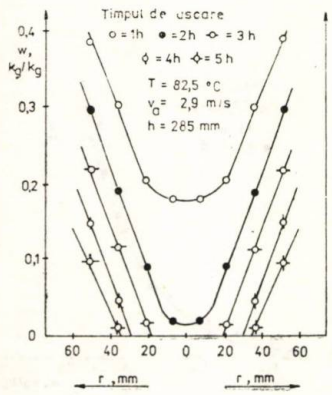


Fig. 5.

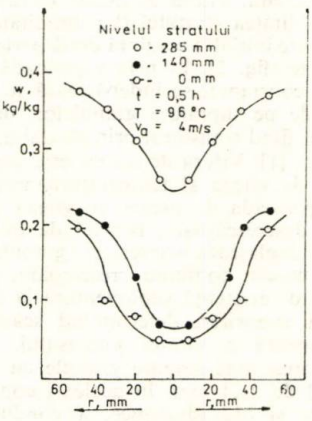


Fig. 6.

3. Concluzii

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor experimentale ale uscării unui strat granular fix, de înălţime mică, străbătut în sens descendent de agentul termic gazos.

Cinetica globală a uscării întregului strat este similară cu a unei singure granule.

Prin determinarea umidităţii locale s-a stabilit că zona centrală a stratului se usucă mai repede. De asemenea, viteza de uscare scade pe direcţie axială, în sensul curgerii agentului termic, ca urmare a creşterii umidităţii acestuia şi a scăderii temperaturii.

Bibliografie

1. TUDOSE, R. Z. şi KADI, H., Rev. Roum. Chim. 32, nr. 8, 1987, p. 807.
2. TUDOSE, R. Z. şi KADI, H., Rev. Chim. (Bucureşti). 40, nr. 4, 1989, p. 351.
3. KADI, H., Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Iaşi, 1983.

Intrat în redacţie: 22.IX.1988

NORICA DINCĂ, ANA ANDRICA, FLORENTINA GEORGESCU, GEORGE EMIL BAIULESCU

Determinarea gaz-cromatografică a clorurii de tionil

Clorura de tionil este un intermediar mult utilizat în industria chimică, pentru obținerea unor medicamente, pesticide și coloranți.

Industrial, clorura de tionil se obține fie din fosgen și dioxid de sulf [1], fie din monoclorură de sulf, clor și dioxid de sulf [2—4].

În ambele cazuri, produsul rezultat din sinteză conține cantități variabile de monoclorură de sulf, diclorură de sulf și clorură de sulfuril.

În literatură există puține date cu privire la analiza compușilor cloruranți și oxicloruranți ai sulfului. Astfel, se cunosc trei lucrări [5—7] care descriu procedee chimice de determinare a compușilor cloruranți ai sulfului. Aceste procedee sînt foarte laborioase și nu pot fi aplicate la controlul fabricației clorurii de tionil.

Din datele de literatură cunoscute [8] reiese că pînă în prezent nu există un procedeu satisfăcător pentru separarea clorurilor și oxiclorurilor sulfului prin metoda gaz-cromatografică. Constantele fizice apropiate [9] ale acestor compuși fac dificilă separarea lor cromatografică.

În această lucrare este prezentată o metodă gaz-cromatografică pentru analiza clorurii de tionil din amestecuri care conțin clorură de tionil, clorură de sulfuril, monoclorură — și diclorură de sulf.

Partea experimentală

Pentru stabilirea metodei de separare gaz-cromatografică a clorurilor și oxiclorurilor sulfului s-a preparat un amestec sintetic, cu substanțe pure, care conține clorură de tionil, clorură de sulfuril, monoclorură de sulf și diclorură de sulf.

În experimentări s-a folosit un cromatograf Shimadzu GC-IC, dotat cu detector cu conductibilitate termică.

Inițial, conform unor indicații din literatură [8], s-a experimentat ca fază staționară uleiul Kel F 3 depus în proporție de 10% pe Fluoropak 80, dar separarea componenților amestecului nu a fost bună. Prin utilizarea ca fază staționară a uleiului de silicon OS 200 pe Chromosorb W 0,250—0,595 mm, s-a obținut o delimitare mai bună a picurilor în cromatogramă, dar separarea nu a fost satisfăcătoare.

Cea mai bună separare s-a obținut prin utilizarea uleiului de silicon SE 30 depus în proporție de 20% pe Chromosorb W (0,250—0,177 mm).

Rezultatele cele mai bune s-au obținut în următoarele condiții de lucru:

- coloană din oțel inox cu $L = 3$ m și $\theta_{int} = 3$ mm;
- umplutură: Silicon SE 30, 20% pe Chromosorb W; (0,250—0,177 mm);
- gaz purtător: hidrogen cu debit de 0,95 ml/min;
- temperatura la injecție: 100°C;
- temperatura la coloană: 80°C;
- detector: cu conductibilitate termică;
- temperatura la detector: 150°C;
- volumul probei: 2 μl.

În aceste condiții s-au separat toți componenții amestecului sintetic în interval de 14 min. Rezultatele au fost reproductibile, eroarea fiind sub 1%.

Ordinea de eluție a componenților și timpul de retenție pentru fiecare component sînt prezentate în tabelul 1.

Ținînd cont de acțiunea puternic corosivă a compușilor cloruranți și oxicloruranți ai sulfului, la aplicarea metodei trebuie luate măsuri pentru protejarea detectorului și trebuie folosite seringi cu piston protejat.

Tabelul 1

ORDINEA DE ELUȚIE ȘI TIMPII DE RETENȚIE LA ANALIZA CROMATOGRAFICĂ A CLORURII DE TIONIL

Ordinea de eluție	Timp de retenție, s
Clorură de sulfuril	125
Diclorură de sulf	200
Clorură de tionil	275
Monoclorură de sulf	725

Concluzii

Lucrarea prezintă o metodă gaz-cromatografică pentru analiza clorurii de tionil în prezența clorurii de sulfuril, monoclorurii și diclorurii de sulf. Metoda este simplă, rapidă și sensibilă și se poate adapta la controlul analitic al procesului de fabricație a clorurii de tionil.

Bibliografie

1. EDVIN, F. și FRICKE, D., Brevet S.U.A. nr. 2471946, 1949.
2. WILLIAM, S. H., Brevet Anglia nr. 1272768, 1972.
3. WERNER, D.' WUNSCH, G., KIENER, V. și KOESTER, H., Brevet R.F.G., nr. 2430631, 1976.
4. DINCĂ, N., GEORGESCU, E., GEORGESCU, F., CURCĂNEAU, S., PĂTRAȘCU, E. și STAN, Ç., Brevet R.S.R., nr. 96333, 1988.
5. ZAVAROV, G. V., Zavodsk Lab., 30, nr. 1, 1964 p. 25.
6. ZAVAROV, G. V., Zavodsk Lab., 31, nr. 11, 1965 p. 1316.
7. SCHULEK, E., BROZA, L., LADANYI, L. și GABORNE, M., Magy Kem. Folyoirat, 71, nr. 6, 1965.
8. AUBRY, M., GILOT, B., J. Chromatogr., 32, 1968 p. 180.

Intrat în redacție: 2.III.1989

Chim. NORICA DINCĂ, ing. ANA ANDRICA și dr. chim. FLORENTINA GEORGESCU, Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea.
Prof. dr. doc. ing. GEORGE EMIL BAIULESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA DERIVAȚILOR MIXT HALOGENAȚI AI ETANULUI

Brevet nr. 96790

Invenția se referă la un procedeu de obținere a derivaților mixt halogenați ai etanului, prin fluorurarea hidrocarburilor clorurate cu halogenuri de stibiu drept catalizatori.

Conform procedeului descris, se utilizează un catalizator de SbF_5-$SbCl_5$-SbF_3-$SbCl_3$ cu maximum 5% Sb^{3+} și maximum 7% F^-, prin dizolvarea catalizatorului în produse recirculate, inferior fluorurate, la o concentrație de maximum 50% și efectuarea reacției la temperatura de 100—150°C și presiunea de 35—40 at.

Invenția prezintă avantaje prin faptul că se obțin conversii ridicate cu consumuri reduse de catalizator, prin prelungirea perioadei de activitate ridicată a acestuia.

Cerere de brevet nr. 125933
Data înregistrării: 18.12.86
Data publicării: 29.06.89
Int. Cl.[4] C07C17/24

Solicitant: Institutul de Cercetări și Proiectări Produse Auxiliare Organice, Mediaș, Județul Sibiu.
Titular: Combinatul Chimic Tîrnăveni, Județul Mureș.

noutăţi pe meridiane

• conjunctură economică

Industria de gaze naturale în U.R.S.S.

În anul 1984, U.R.S.S. a ocupat primul loc pe plan mondial în ceea ce priveşte producţia de gaze naturale. Patru ani mai tîrziu, producţia de gaze a crescut la aproximativ 750 mrd.m³. În prezent, Uniunea Sovietică produce aproximativ 40% din producţia mondială de gaze naturale. În anul 1990, producţia de gaze este prevăzută să ajungă la peste 850 mrd.m³ şi în anii '90 va depăşi 10^{12} m³/an. Se prevede mărirea producţiei în continuare pînă în anul 2000. În urma creşterii intensive a producţiei de gaze naturale în U.R.S.S., participarea acestora în cadrul resurselor de energie primară în 1987 a fost de 36%, iar în 1990 se va ajunge la aproximativ 40%. Creşterea medie anuală a producţiei de gaze naturale în perioada 1980–1990 s-a apreciat la 41,5 mrd.m³ în comparaţie cu anii '70 cînd creşterea medie anuală a fost de 21,6 mrd.m³. Distribuţia producţiei de gaze pe diferite regiuni este următoarea: regiunea europeană 21,2%; Asia centrală şi Kazahstan 19,2%; Siberia de vest 58,5%; alte regiuni 1,1%. Cea mai mare creştere a consumului de gaze naturale s-a înregistrat în industria energiei electrice. În ceea ce priveşte nivelul consumului de gaze naturale, U.R.S.S. ocupă primul loc pe plan mondial începînd încă din 1980. Succesele înregistrate în industria gazelor naturale au dus la creşetera constantă a lungimii medii a conductelor de gaze. În 1980, lungimea totală a conductelor era de 1851 km. În 1990 aceasta va ajunge la 2 700 km. Este necesară construcţia continuă a conductelor de gaze foarte lungi. În perioada 1986–1990 vor fi montate 50 mii km de conducte de gaze.

O dificultate o constituie condiţiile naturale şi meteorologice din Siberia de vest. Absenţa unei infrastructuri dezvoltate în această regiune rezultă din costurile instalaţiilor, care sînt de 2–2,5 ori mai mari decît cele din partea europeană a ţării.

Introducerea echipamentelor noi şi a tehnologiilor perfecţionate va micşora acest decalaj dar nu-l va anula.

În partea europeană, în Ukraina, producţia de gaze a descrescut mult din cauza epuizării naturale a zăcămîntului. Producţia de gaze naturale din Asia centrală (Uzbekistan şi Turkmenia) este practic stabilizată. Deci, pînă în anul 2000, gazele naturale din Siberia de vest vor reprezenta singura sursă de creştere a aprovizionării cu gaze pentru economia naţională, pentru export şi pentru compensarea descreşterii producţiei de gaze din zăcămintele epuizate. O altă caracteristică importantă în dezvoltarea acestei industrii este schimbarea compoziţiei calitative a sursei de materii prime. În anii recenţi, gazul condensat şi zăcămintele de ţiţei (fiind incluse şi cele care conţin hidrogen sulfurat), au fost descoperite mai frecvent, făcînd posibilă creşterea producţiei de hidrocarburi lichide alături de gaze. Exploatarea unor astfel de zăcăminte a produs o schimbare în tehnologia tradiţională de producere a gazelor. Aceasta s-a realizat simultan cu prelucrarea gazelor şi extracţia tuturor componentelor valoroase. În aceste condiţii, s-au construit complexe chimice la Orenburg, Astrahan şi Karachaganak, fiecare cu o compoziţie unică multi-componentă.

Aceste zone încep să reprezinte baza pentru dezvoltările viitoare ale producţiei chimice.

Principala creştere a producţiei de gaze, în ţară, în perioada 1986–1990, va fi atinsă în regiunea Yamburg, unde producţia va fi de aproximativ 200 mrd.m³ în 1990. Climatul aspru, zăpada permanentă, deci absenţa solului, a apei proaspete şi a zăcămintelor de minereuri pentru construcţia la faţa locului au necesitat noi proiecte. În această zonă, capacitatea instalaţiilor pentru prelucrarea gazelor este de 27 mrd.m³/an.

În regiunea Karachaganak şi Astrahan, zăcămintele de gaze condensate au început să fie exploatate cu trei ani în urmă. Acest zăcămînt se caracterizează prin condiţiile termobarice necorespunzătoare, o compoziţie extrem de complexă a gazelor şi o structură geologică cu o permeabilitate de 0,1–1 milidarcy. (mD).

În 1987 s-a realizat prima fază în producerea gazelor (6 mrd.m³/an) la Astrahan. În 1990, a doua fază a exploatării va ajunge la o capacitate de 12 mrd.m³/an.

Operaţiunile din zăcămintele de gaze condensate de la Karachaganak au început în 1985 şi au produs gaze cu un conţinut mai mare de 700 g/m³ condensat. O atenţie deosebită a fost îndreptată spre creşterea gradului de extracţie a acestui gaz. În perioada 1991–1995, producţia de gaze din U.R.S.S. va creşte datorită resurselor de gaze din peninsula Yamal. Dezvoltarea în această zonă întîmpină probleme grave tehnice, deoarece aceste zăcăminte se află într-o zonă cu condiţii deosebit de nefavorabile din punct de vedere geologic şi natural (climat). Sînt necesare noi decizii ştiinţifice şi tehnice pentru exploatarea şi dezvoltarea resurselor de gaze din peninsula Yamal. Pentru a trece prin conductă gazele de la Yamal, sînt planificate pînă în 1996 şase conducte cu capacitate mare de trecere a gazelor, cu un diametru de 1422 mm pentru o presiune de 75 atm în regiunile din centrul şi vestul ţării. Conducte cu presiune de 100 atm pot fi utilizate în secţiuni pilot ale acestor conducte. Întregul sistem de conducte va trece prin golful Baidarak care, în comparaţie cu variantele pe uscat, descresc lungimea drumului şi oferă avantaje mari economice. Golful Baidarak este localizat la nord de latitudinea 70°, în zona tundrei arctice. Pe o lungă perioadă din timpul anului, aceasta este acoperită cu gheaţă groasă. Nu există condiţii asemănătoare de trecere a gazelor prin conducte, în nici un loc pe plan mondial. Prima conductă de gaze din peninsula Yamal este planificată să fie pusă în funcţiune, în anul 1991.

În prezent, Uniunea Sovietică exportă gaze în 13 ţări. În ultimii 15 ani, volumul gazelor exportate a crescut de peste 20 de ori.

Cea mai mare parte exportată s-a realizat pe bază de compensaţii. Uniunea Sovietică primeşte conducte cu diametru mare, echipamente pentru transportul gazelor şi echipament industrial, echipamente pentru gazele din complexele chimice, reactivi chimici etc. drept compensaţie pentru gaze.

Hydrocarbon Processing, **68**, nr. 3, 1989, p. 126B.

L.P.

EVOLUŢIA CAPACITĂŢII DE PRELUCRARE A ŢIŢEIULUI PE PLAN MONDIAL (mii t/an)

Zona geografică	1960	1980	1990
America de Nord	522	888	1 008
America Latină	128	380	435
Europa de vest	183	930	930
Orientul Mijlociu	64	160	183
Africa	5	78	92
Orientul Îndepărtat	69	545	632
Ţările socialiste	169	605	705
Total	1 140	3 586	3 985

Nafta, **40**, nr. 6, 1989, p. 297.

L.P.

Capacitățile de rafinare a țițeiului în R. S. F. Iugoslavia, în anul 1989 (mii t/an)

Producător	Distilare atmosferică	Platformare	Cracare catalitică	Aromatizare	Visbreaking	Bitumen
INA – Rafinăria Rijeka	8 000	760	1 000	438	317	460
INA – Rafinăria Sisak	6 700	800	500	600	218	300
INA – Nafta Lendava	700	–	–	–	–	–
Naftagas – Rafinăria Pancevo	5 500	360	1 000	30	1 000	300
Rafinăria Novi Sad	3 000	500	–	–	–	220
Energoinvest – Rafinăria B. Brod	2 100	700	–	–	–	350
Rafinăria Skopie	2 500	450*	–	–	–	–
Consum, mii t	28 500	3 570*	2 500	–	–	–

* Reformare

Nafta, **40**, nr. 6, 1989, p. 299.

L.P.

Industria îngrășămintelor cu fosfor în India

Majoritatea furnizorilor de acid fosforic de pe piața internațională au mărit prețul ferm, de la aproximativ 250 $/t P_2O_5 la sfîrșitul anului 1987, la aproximativ 350 $/t P_2O_5 f.o.b. US Gulf la mijlocul anului 1988. În prima jumătate a anului 1989, furnizorii, în special cei din nordul și vestul Africii, au fixat contracte de livrare în India, la 480 $/t P_2O_5. Avînd în vedere că nu există un suficient fond disponibil pentru acoperirea cererii în totalitate, nu a fost acceptat prețul de 480 $/t c&f.

India a fost pînă în anul 1985 un importator important de DAP, fosfat de amoniu și sulf. În anii recenți, importul de DAP a scăzut și, în schimb, a crescut producția internă pe baza amoniacului și acidului fosforic importat.

India are o capacitate de producție mare pentru acid fosforic, în principal pe baza sulfului și a rocilor fosfatice importate. Schimbările în politica achizitionărilor, în special cînd acestea sînt la scară mare, desigur au avut implicații, nu numai pentru piața internațională a acidului fosforic, ci, de asemenea, pentru cea a DAP, a amoniacului și a sulfului.

În prezent, în India sînt peste 50 de instalații mici și medii de îngrășăminte granulate cu capacități între 100–200 t/zi care produc îngrășăminte NKP granulate pe bază de uree și DAP în amestec cu alte materiale. În ultimii ani, cantități importante de îngrășăminte se bazează pe soluții de fosfat de amoniu obținute prin neutralizarea amoniacului cu acid fosforic. În această țară se produce numai o cantitate limitată de tripolifosfați, însă producția de superfosfat simplu a crescut constant de la mijlocul anilor '70. Disponibilitatea restrînsă a unor resurse fosfatice indigene de calitate superioară a dus la importul de rocă fosfatică și sulf pentru producerea acidului fosforic.

Din 1975, producția de superfosfat simplu a crescut, de la aproximativ 600 000 t/an, la peste 2 mil. t/an în prezent. Există, în prezent, în India peste 50 instalații de superfosfat simplu – în principal la scară mică.

Producția de DAP a crescut, de la 256 000 t/an în 1980, la 1,7 mil. t în 1987. Importul de DAP a fost diferit de la an la an. Astfel, în 1980 și 1981 importul a fost de aproximativ 800 000 t/an scăzînd la puțin peste 200 000 t/an în următorii doi ani cînd au intrat în funcțiune noi capacități.

În 1984 și 1985, importul de DAP a crescut din nou la 1,4 mil. t/an și, respectiv, 2,2 mil. t/an. În 1986 acesta a scăzut mult sub nivelul normal, la 670 000 t/an. În 1987, India nu a mai importat deloc DAP.

În anii '80, producția de acid fosforic a rămas relativ aceeași, de aproximativ 300 000 t/an P_2O_5, deși capacitatea a fost mult peste această cifră. O parte din instalații există din anii '60, la care s-au adăugat noi capacități în anii '70, cele mai mari proiecte fiind: instalația firmei Fertilizer Corporation cu 120 000 t/an P_2O_5 cu sediul la Sindri (care a fost închisă în 1987), instalația FACT cu o capacitate similară la Cochin și complexul firmei Hindustan Cooper's Khetri cu 132 000 t/an P_2O_5.

În anii '80, s-a construit o singură instalație mai mare, de 250 000 t/an P_2O_5, aparținînd firmei Paradeep Phosphates care a intrat în funcțiune în 1988 mărind capacitatea totală a țării, la aproximativ 900 000 t/an P_2O_5. Aproape toată capacitatea se bazează pe rocă fosfatică și sulf importate. Cu toate acestea, producția de acid fosforic a rămas constantă în anii '80, creșterea producției de DAP bazîndu-se pe mărirea importului de acid fosforic. Din 1980, importul de acid fosforic a crescut, de la aproximativ 400 000 t/an P_2O_5, la peste 900 000 t/an în 1986 și 1987. În anul 1988, importul de acid fosforic din India a ajuns la 1,4 mil. t/an P_2O_5. Deoarece nu se prevăd noi resurse de fosfați în țară, iar cererea va crește în continuare, se prevede mărirea importului sub diferite forme (îngrășăminte cu fosfor, produse granulate și amestecuri, ca de exemplu fosfați de amoniu, produse primare, ca de exemplu acid fosforic și amoniac, fosfați ca materie primă, ca de exemplu roci fosfatice și sulf sau oricare combinație dintre acestea. Nu se prevăd alte proiecte importante, în țară, pentru acid fosforic. De asemenea, nu este nici o perspectivă de creștere a producției de superfosfat triplu, aceasta rămînînd foarte mică.

Cea mai mare parte din capacitățile de NPK se bazează pe utilizarea DAP ca intermediar, iar instalațiile mai noi de NPK construite în anii '70 și '80 se bazează pe acid fosforic și amoniac.

Capacitatea actuală de DAP este de aproximativ 1,8 mil. t/an și sînt proiectate încă 600 000 t/an la începutul anilor '90. Pînă în prezent, piața Indiei nu a fost interesată să producă fosfat de amoniu, fie ca produs granulat, fie ca intermediar. În general, există opțiunea de a se importa îngrășăminte finite, mai degrabă decît cele folosite ca intermediari.

Acestea vor include produse NPK granulate ca și DAP destinat pentru amestec sau cu aplicare directă.

India are o piață dezvoltată de îngrășăminte care a crescut rapid sub presiunea îmbunătățirii standardului de viață pentru o populație în creștere.

Phosphorus & Potassium, nr. 161, 1989, p. 11.

L.P.

Perspectivele cererii de materiale plastice degradabile în America de Nord

Cererea de materiale plastice degradabile în America de Nord se prevede să crească cu peste 75%/an pînă în 1992 la 850 mil. lb și 340 mil. $. Cererea va fi dependentă de diverși factori de conjunctură de piață. Aceste variabile vor contribui la stimularea cererii astfel că, pînă în 1992, aproximativ 15% din deșeurile de materiale plastice vor fi degradabile în comparație cu aproximativ 1% în 1987. Statele Unite vor însuma aproximativ 85% din piața potențială de materiale plastice degradabile iar restul, Canada.

Perspectivele pieței materialelor plastice degradabile în America de Nord sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

(mil. lb)

Domeniul	1987	1992	2000	%/an 1992/87
Materiale plastice degradabile	51	850	1 950	75,5
Filme (pelicule)	5	450	1 110	146,0
Garnituri pentru capacele sticlelor de băuturi	46	120	210	21,1
Obiecte recuperabile din polistiren	—	230	415	—
Alte pieţe	—	60	215	—
$/lb	0,33	0,40	0,51	3,9
Valoarea pieţei materialelor plastice degradabile	17	340	1 000	82,1

Se menţionează că aceste cifre de perspectivă pot fi substanţial micşorate, dacă principalii producători de materiale plastice îşi schimbă atitudinea în legătură cu degradabilitatea. Unii dintre aceştia se îndoiesc de calitatea materialelor obţinute din produse degradate. Deci, pînă în prezent, în Statele Unite, materialele plastice degradabile au găsit un suport minim din partea principalilor producători de materiale plastice. Cu toate acestea, odată cu creşterea cererii de materiale plastice, sectorul produselor degradabile se va dezvolta.

Hydrocarbon Processing, 68, nr. 3, 1989, p. 15.

L.P.

Perspectivele cererii de cauciuc sintetic pe plan mondial

Consumul de cauciuc sintetic pe plan mondial se prevede să ajungă la peste 11,5 mil. t pînă în anul 1993. Consumul total de cauciuc (natural şi sintetic) va creşte în medie cu 2% din 1989 pînă în 1993, trecînd de la 15,6 mil.t, la 17,2 mil. t în perioada menţionată. Consumul de cauciuc sintetic din ţările capitaliste va creşte cu 1,8%, iar în ţările socialiste, cu 2,1% în aceeaşi perioadă.

Consumul de cauciuc butadien—stirenic, care reprezintă procentul cel mai mare pe piaţa cauciucului sintetic (34,9% în 1988) va fi limitat la o creştere de 234 mil. t între 1989 şi 1993. Consumul de latex carboxilat, cu o participare de 15,4% pe piaţa cauciucului sintetic şi cel de polibutadienă cu 16,1% se prevede să rămînă la acelaşi nivel, ca în ultimii cinci ani. Consumul de EPDM se prevede să crească substanţial, cu 18,9% ajungînd la circa 642 mil. t în anul 1993. Se prevede o creştere a consumului de cauciuc sintetic în America Latină. De asemenea, Asia şi Oceania vor mări consumul ajungînd la circa 1,9 mil. t în 1993, reprezentînd o creştere de 2,7% pe an, începînd cu 1989.

În America de Nord, Europa de vest, Africa şi Orientul Mijlociu se va înregistra o creştere mică a acestui consum, şi anume, în America de Nord, de la 1,5%, iar în celelalte regiuni menţionate, de 1,3%. Se apreciază că ţările socialiste din Europa şi China vor avea în 1989 un consum de cauciuc sintetic de 3,5 mil. t şi de cauciuc natural, de aproximativ 1 mil. t. Aceste ţări vor consuma 1/3 din cauciucul sintetic produs pe plan mondial şi peste 20% din cauciucul natural pînă în anul 1993.

Hydrocarbon Processing, 68, nr. 3, 1989, p. 17.

L.P.

tehnico-ştiinţifice

Un nou procedeu de obţinere a amoniacului. II

În ultimii ani, firma ICI a modernizat instalaţiile sale de amoniac de la Billingham pentru micşorarea consumului de energie şi, în general, pentru mărirea eficienţei. Toate aceste instalaţii sînt mari, într-o singură treaptă, tip integrat, însă, două dintre acestea, cu capacităţi de producţie de 300 şi, respectiv, 600 t/zi, cu sediul la Severnside, erau din prima generaţie. Acestea din urmă nu au putut fi modernizate astfel încît să ajungă la eficienţa standard pe care firma o dorea. De aceea, firma ICI a luat hotărîrea să înlocuiască aceste instalaţii cu altele noi, dezvoltînd un concept de instalaţie, care să combine performanţele procedeelor celor mai eficiente instalaţii existente, cu avantajele funcţionării unei instalaţii mici.

Una din principalele consecinţe ale acestor dezvoltări, în afară de eficienţa energiei, o constituie reducerea dimensiunii instalaţiei de reformare primară, în unele cazuri reprezentînd mai puţin de jumătate din dimensiunea unei instalaţii convenţionale. Schimbările în proiectarea instalaţiei de reformare reprezintă principala caracteristică a noului procedeu LCA (Leading Concept Ammonia) al firmei ICI recent utilizat în noile instalaţii de la Severnside. În acest procedeu, instalaţia de reformare primară este proiectată să fie încălzită cu gaze calde de la instalaţia de reformare secundară, mai degrabă decît cu combustibil. Pe această cale este evitată necesitatea generării cantităţilor mari de abur între reformerul secundar şi convertizorul de schimb pentru reducerea temperaturii gazului de proces în procedeele convenţionale, de la peste 1000°C, la 400°C sau mai puţin.

Atît producerea, cît şi consumul de abur au fost separate aproape în totalitate în unităţi de utilităţi, care la Severnside deservesc ambele instalaţii „nucleu" de 450 t/zi. Astfel, a fost posibil ca acestea să poată rivaliza cu instalaţiile mari cu cel mai scăzut consum de energie, costul total al investiţiilor (inclusiv zona de utilităţi) ajungînd la aproximativ 60 mil.L (102 mil. $). Ambele instalaţii au fost puse în funcţiune în 1988.

Noul procedeu cuprinde unele caracteristici ale procedeului AMV, şi anume, utilizarea unui saturator de gaze de alimentare şi o buclă de sinteză la presiune joasă. Diferenţa fundamentală, însă, faţă de orice procedeu modern de fabricare a amoniacului, constă în conceptul şi construcţia instalaţiei de reformare primară şi lipsa completă a generării aburului la presiune înaltă spre instalaţia de reformare secundară. Toată căldura pentru reacţia din instalaţia de reformare primară este preluată de la gazul de proces fierbinte (970°C) primit de la instalaţia de reformare secundară. Astfel, nu mai există cuptor, sau arzător suplimentar, deci, nici gaz de fum fierbinte şi sistem elaborat de recuperarea căldurii. În locul acestora, este un schimbător de căldură căptuşit cu un material refractar, în care tuburile sînt umplute cu catalizator, reprezentînd instalaţia de reformare încălzită cu gaz (GHR-Gas Head Reformer). Cel mai mare avantaj al încălzirii, în acest mod, a instalaţiei de reformare primară este prezenţa unui gaz de proces sub presiune atît în interiorul, cît şi în exteriorul tuburilor catalizatorului, astfel încît transferul de căldură la suprafaţa exterioară a tuburilor catalizatorilor devine mult mai eficient decît într-un cuptor convenţional. Alt avantaj foarte semnificativ este că diferenţa presiunii şi, deci, rezistenţa mecanică asupra ţevilor este foarte mică. Probabil aceasta permite construirea ţevilor cu pereţi mai subţiri, care vor ajuta automat transferul de căldură. Gazul reformat parţial, părăsind zona ţevilor din GHR, la aproximativ 700—750°C, implică deplasarea mai intensă a metanului. Acesta este consumat în

procedeul Braun şi AMV prin introducerea aerului suplimentar în instalaţia de reformare secundară.
Altă diferenţă importantă între noul procedeu şi procedeele instalaţiilor mari, fiind inclus şi procedeul AMV, constă în faptul că adsorbţia la presiune oscilantă (PSA) este utilizată pentru îndepărtarea dioxidului de carbon, a inertului şi a surplusului de azot din gazul de sinteză; tratarea gazului de purjare nu este deci necesară, acesta putînd fi, simplu, recirculat prin instalaţia gazului de sinteză. Ideea utilizării PSA pentru acest scop nu este nouă; ea a fost propusă pentru instalaţiile mari şi este o parte integrantă a procedeului KTI PARC pentru instalaţii mici.
Procedeul PARC este bazat, totuşi, pe un cuptor convenţional de reformare şi pe un sistem de recuperare a căldurii. În circumstanţe normale, majoritatea consumului de electricitate în instalaţie este aprovizionată printr-un turboalternator în secţia utilităţilor. Deoarece nu există nici o acţionare cu turbină în instalaţie, nu trebuie mărită presiunea aburului (100-bari) în nici o secţie. Presiunea aburului este ţinută sub 60 bari, fapt care contribuie la reducerea costului echipamentului şi conductelor respective. Deoarece nu există nici o linie de recuperare a căldurii cuptorului de reformare, gazul de alimentare este preîncălzit pentru desulfurare în vederea supraîncălzirii aburului de la secţia de utilităţi, la 450°C. Deoarece este imposibil să se atingă temperatura utilizată într-o instalaţie convenţională, este folosit un catalizator activ sub 250°C în reactorul de desulfurare. După adăugarea gazului de purjare recirculat, gazul de alimentare desulfurat este introdus într-un saturator în care condensatul de proces reîncălzit este pulverizat. Aproximativ 90% din aburul de proces necesar este vaporizat în gazul din saturator. Restul se adaugă ca abur viu la gazul care părăseşte saturatorul şi amestecul este preîncălzit prin schimb cu gazul reformat cald înainte de a intra în GHR. Gazul reformat (după trecerea prin conductele GHR), reformerul secundar şi învelişul GHR, sînt răcite, în vederea intrării amestecului de alimentare, la aproximativ 250°C, pentru secţia de conversie de schimb. ICI a realizat o altă economie importantă aici, prin înlocuirea convertizoarelor de schimb uzuale HT şi LT cu o singură unitate funcţionînd izotermic, la aproximativ 265°C, o cale de mijloc între procesele de schimb convenţionale HT şi LT. Răcirea internă în acest convertizor proiectat special este prevăzută cu un condensat de proces care se reîntoarce la saturator. Din cauza controlului foarte strîns al temperaturii, poate fi utilizat un catalizator pe bază de cupru şi este menţinut un echilibru favorabil al conversiei în reacţia de schimb. Prin eliminarea din proces a catalizatorului de schimb HT pe bază de fier şi datorită condiţiilor blînde din GHR, ICI a putut regla aburul, fără teama formării hidrocarburilor în reacţie, în secţia de schimb, sau depunerea de cărbune pe catalizatorul de reformare. Părăsind convertizorul de schimb, gazul de proces este răcit cu condensatul de proces şi intră într-un desaturator în care surplusul de abur este îndepărtat. Trecînd prin sistemul PSA, care cuprinde 10 rezervoare funcţionînd în ciclu adsorbţie/desorbţie, aproximativ 10 min., intră în metanator printr-un schimbător de căldură, în care este încălzit la 250°C cu gaze reziduale răcite la temperatura mediului ambiant şi trecute prin uscătoare înainte de a intra gazul de sinteză. În bucla de sinteză, gazul de sinteză este încălzit la aproximativ 225°C şi trecut prin convertizor, pe care îl părăseşte la aproximativ 380°C. Acesta este singurul punct în secţia procesului „nucleu" în care cantitatea de abur creşte. Căldura reziduală din bucla de sinteză, din boilere, din două unităţi „nucleu", reprezintă aproximativ 1/3 din cantitatea totală de abur generat la 60-bari în instalaţia de amoniac şi din secţiile sale de utilităţi. Aburul este transferat în zona utilităţilor pentru supraîncălzire.
Gazul de proces este, mai departe, răcit într-o instalaţie de răcire, înainte de a fi trecut în secţia de recuperare a amoniacului.
Gazul de proces este suficient de răcit pentru a se produce condensarea majorităţii conţinutului său de amoniac prin trecerea acestuia prin tuburile unui evaporator în care amoniacul lichid este vaporizat la presiune mică. După separare, amoniacul este circulat prin evaporator, pentru răcire.
Gazul respins din sistemul PSA este trecut la secţia de utilităţi, unde este folosit drept combustibil gazos pentru boilere.
Secţia de utilităţi de la Severnside include, de asemenea, un sistem de extracţie a dioxidului de carbon, utilizîndu-se procedeul MDEA la energie scăzută, al firmei BASF, care recuperează o parte din dioxidul de carbon din gazul rezidual din sistemul PSA. Acesta nu constituie, totuşi, o parte integrată în procesul de fabricare a amoniacului şi nu este inclus în instalaţiile care nu intenţionează să utilizeze dioxid de carbon.
ICI afirmă că LCA este, în prezent, unul dintre procedeele cu cel mai mic consum de energie: 7,0 Gcal/t NH_3 (29,4 GJ/t). Din acest total, gazul natural alimentat la instalaţie furnizează 6,44 Gcal; restul se asigură prin combustibil suplimentar în boilerul auxiliar sau sub formă de energie electrică de la reţea.
Acest tip de instalaţie satisface cererea firmei ICI pentru opririle scurte şi pornirile rapide datorate, în cea mai mare parte, faptului că nu există un cuptor de reformare masiv iar hidrodesulfurizatorul şi metanatorul funcţionează la temperaturi, care pot fi atinse utilizînd încălzitoare cu abur (unicul încălzitor de pornire cu foc utilizat, preîncălzeşte aerul de proces pentru reformerul secundar). Pornirea iniţială a celei de-a doua unităţi a firmei ICI a constituit un record mondial, instalaţia putînd fi pornită la numai 19 ore după prima introducere a gazului pentru prima şarjă de amoniac. De obicei, instalaţia poate fi repornită în 12 ore, de la rece, şi în 4 ore, de la cald. Pentru prima oară se foloseşte un sistem de control computerizat, foarte complicat, pe baza sistemului Taylor Mod 300 cu soft dezvoltat de ICI într-o perioadă de doi ani, care include programe pentru porniri şi opriri parţiale, automate. Este, de asemenea, programat pentru diverse acţiuni automate după detectarea unor condiţii anormale în instalaţie.
Pentru vizitator, unul dintre cele mai impresionante aspecte la instalaţia LCA de la Severnside este faptul că este foarte silenţioasă, în afară de zgomotul arzătorului din cuptorul de reformare şi cel al turbinelor la presiune înaltă şi la compresoare. Altă caracteristică este dimensiunea mică a instalaţiei; în afară de zona flăcării, înaltă de 36 m, înălţimea structurii este de 25 m.
Din punctul de vedere al construcţiei, greutatea este de 120 t, şi, avînd în vedere dimensiunea mică a echipamentului în general, este posibilă utilizarea modulilor preasamblaţi montaţi pe tălpi, pentru unele părţi ale instalaţiei.
De la început pînă la sfîrşit, proiectele au fost în cea mai mare parte, chiar ale firmei ICI. Sistemul GRH a fost testat într-o instalaţie pilot cuprinzînd o versiune cu un singur tub şi un reformer secundar, care a fost fixat în paralel cu secţia de reformare convenţională din una din instalaţiile mari de amoniac ale firmei ICI de la Billingham, montat în 1985. În 1986 a fost instalată o unitate PSA experimentală şi s-a planificat proiectarea finală. A urmat instalarea computerului tridimensional şi au fost făcute completările proiectului şi lucrările din interiorul instalaţiei. Completările au fost încheiate în februarie 1988. ICI prevede că în anul 2000 vor fi aproximativ 30–40 instalaţii LCA pe plan mondial. Cu procedeul LCA, ICI se pare că a rezolvat problema competitivităţii în instalaţiile mici de amoniac, acestea asigurînd, în acelaşi timp, avantaje operaţionale şi legate de protecţia mediului înconjurător. În luna iunie 1989, ICI a încheiat primul acord de licenţă pentru noul său procedeu LCA utilizat în instalaţii de dimensiuni medii, cu firma Chiyoda Co. din Yokohama, Japonia. Acordul include serviciile de punere în funcţiune şi instruirea operatorilor. Firma ICI este în curs de a finaliza acorduri similare cu două sau trei alte firme, din care, cel puţin una va fi în Europa de vest. Firma ICI este dispusă să ofere noua tehnologie şi altor solicitanţi.
Firma Chiyoda are o mare experienţă în construirea instalaţiilor de îngrăşăminte, amoniac şi produse petrochimice în Asia de sud-est şi Orientul Mijlociu. Se estimează că, în medie, de acum şi pînă în anul 2000 va fi necesară o capacitate adiţională de amoniac echivalentă

cu aproximativ patru instalaţii la scară mondială sau opt instalaţii LCA, în fiecare an, practic toate acestea în ţările în curs de dezvoltare.
Multe dintre aceste instalaţii, este improbabil să fie localizate favorabil în legătură cu pieţele de export; ele vor fi probabil, lipsite, atît de infrastructura necesară pentru a introduce echipamente grele pentru o instalaţie cu o capacitate la scară mare, cît şi de mijloace de comunicaţie necesare pentru transportul eficient pe distanţe lungi, a produselor, pe pieţele îndepărtate şi nu pot avea acces la cantitatea de materii prime necesare pentru a suporta operaţiuni la scară mondială. Acestea sînt, de fapt, circumstanţele care favorizează procedeul LCA la scară mică. Un alt avantaj al acestui procedeu constă în faptul că se recuperează destul dioxid de carbon din instalaţia gazului de sinteză pentru transformarea întregii cantităţi de amoniac produs în uree, care este îngrăşămîntul cu azot cel mai mult utilizat.
Este foarte probabil că una din primele instalaţii LCA, în afară de cea care se va construi în Marea Britanie, va fi în India. Alte ţări interesate în folosirea procedeului LCA sînt R. P. Chineză şi ţările din America Latină.
ICI menţionează, de asemenea, că şi pe pieţele puternice din America de Nord şi Europa, procedeul LCA este luat în considerare şi prezintă interes ca o opţiune potenţială flexibilă şi economică pentru înlocuirea instalaţiilor de amoniac vechi, uzate şi demodate.

Nitrogen, nr. 178, 1989, p. 36
Fertilizer International, nr. 275, 1989, p. 32

L.P.

Dezvoltări în domeniul supraconductibilităţii

Dezvoltarea supraconductibilităţii a intrat într-o nouă fază odată cu descoperirea materialelor care au devenit supraconductibile la temperaturi mai mari decît cele obişnuite.
Japonia este pe primul loc în ceea ce priveşte supraconductorii. Se estimează, de exemplu, că în timp ce toate companiile din S.U.A. au cheltuit, în total, aproximativ 100 mil. $ pentru cercetări în domeniul supraconductibilităţii, o singură companie japoneză, Toshiba, a cheltuit mai mult. În anul 1986, valoarea vînzărilor de supraconductori era, pe plan mondial, de 290 mil. $/an (tabelul 1). Segmentul de piaţă cel mai important îl reprezintă magneţii, care constituie baza dispozitivelor cu rezonanţă magnetică nucleară (RMN). Însă, supraconductorii convenţionali trebuie să fie răciţi cu heliu lichid la 4 K — sau —452°F, iar heliul costa în 1986 — 11 $/l. Supraconductorii dezvoltaţi în 1987 sînt constituiţi din ceramici fabricate din oxid de ytriu, bariu şi cupru. Acestea ating supraconductibilitatea la temperaturi de peste 94 K. La această temperatură, azotul lichid care costă numai 22¢/l, constituie un element de răcire convenabil. Aceşti supraconductori sînt, deci, mai ieftini şi mai uşor de obţinut decît supraconductorii convenţionali, ceea ce a însemnat o gamă mai largă de utilizări. Pentru anul 2005 se prevede ca cererea de supraconductori să crească pe plan mondial, ajungînd la 1,8 mrd. $/an. Unii specialişti în domeniu menţionează că, deoarece noii supraconductori nu sînt materiale convenţionale, aplicaţiile lor nu sînt convenţionale. Alţii sugerează că în cadrul utilizărilor supraconductorilor se vor include: computere ultrarapide şi trenuri pe perne de aer şi pentru înmagazinarea energiei electrice.

Noii supraconductori sînt preparaţi în patru trepte: în toate aceste trepte sînt necesare perfecţionări. În prima etapă, oxizii de ytriu, bariu şi cupru sînt amestecaţi prin măcinarea compuşilor sub formă de pulbere. Pulberea trebuie să fie perfect omogenă la prepararea ceramicilor avansate, deoarece omogenitatea preîntîmpină aglomerarea care poate să cauzeze imperfecţiuni în reţeaua cristalină a ceramicii şi deci influenţează calitatea supraconductorului.

A doua treaptă cuprinde încălzirea pulberii la 750°C, temperatură la care aceasta formează un material care este supraconductibil. La o temperatură mai mică, se formează impurităţi. Materialul este sinterizat la 970°C şi apoi calcinat. Poate fi format în pelicule groase (~ 1 mm) sau subţiri (cîţiva microni). Peliculele groase pot fi puse pe un substrat prin metode, ca de exemplu, pulverizarea plasmei şi tehnici soluţie gel. Peliculele subţiri pot fi realizate prin evaporare şi pulverizarea precum şi prin depunere de vapori sau depunere de fascicul de laser.

La nivel atomic, cristalul supraconductibil este format din trei straturi; stratul de oxid de cupru este situat între straturile de oxid de ytriu şi bariu. În cristal, stratul de oxid de cupru conduce curentul numai în plan orizontal. Cristalele sau granulele nu conduc curentul pe plan vertical. Anizotropia poate provoca greutăţi specialiştilor în materiale. Dacă straturile de oxid de cupru din granule adiacente nu sînt aliniate pe orizontală ci în schimb granulele sînt perpendiculare una faţă de alta, trecerea curentului va fi limitată. Va trebui să se depună un efort special pentru a se încerca obţinerea unor supraconductori în care granulele individuale să fie orientate artificial în direcţia dorită.

Supraconductibilitatea în conductorii convenţionali este explicată prin teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). Această teorie susţine că în conductori, spre deosebire de supraconductori, electronii care se deplasează intră în coliziune unul cu altul şi cu nucleele conductorului, determinînd rezistenţă la trecerea curentului. Dar într-un material supraconductibil, electronii condensează prin formarea unor perechi care sînt legate împreună prin „efectul de cuplare". Apoi perechile de electroni condensează cu alte perechi de electroni dînd un suprafluid lipsit de frecare, care permite trecerea curentului fără a opune rezistenţă întrucît nu intră în coliziune cu electroni sau nuclee.

Dar acest fapt nu explică supraconductibilitatea noilor materiale pentru că temperatura maximă la care poate avea loc efectul de cuplare este 40 K.
În plus, problemele ridicate de noii supraconductori sînt mai mult decît teoretice.

Un obstacol în aplicaţiile magnetice, de exemplu, este formarea materialului ceramic casant în configuraţia adecvată cu rezistenţa necesară. Tehnologia convenţională pentru supraconductori care utilizează materiale metalice relativ ductile s-a dezvoltat în 20 ani pînă la stadiul în care se pot produce în condiţii de siguranţă, magneţi supraconductibili mari.

Cercetătorii au întîmpinat, de asemenea, greutăţi datorită tendinţei supraconductorilor de a pierde oxigen cînd sînt încălziţi. În vacuum, temperaturile de 700°C cauzează o pierdere de peste 8% în greutate oxigen în cristal, care diminuează supraconductibilitatea. Totuşi, conţinutul de oxigen şi supraconductibilitatea pot fi restituite prin încălzirea materialului la aproximativ 550°C în prezenţa oxigenului.

Pentru trenurile cu perne cu magneţi supraconductori, aproximativ 90% din cost revine şinelor şi numai 10% pentru supraconductorii necesari pentru vehicule propriu-zise.

Acumularea energiei în automobile electrice — o altă utilizare a supraconductorilor nu este posibilă. Magneţi-supraconductori necesari pentru astfel

Tabelul 1

PERSPECTIVELE DOMENIILOR DE UTILIZARE A SUPRACONDUCTORILOR (MIL. DOLARI)

Domeniul	1986	2005	Nivelul curent al activităţii
Electronică	40	400	foarte înalt
Instrumentaţie şi aparatură medicală	200	780	înalt
Aerospaţiale şi apărare	25	350	moderat înalt
Industrial	20	200	înalt
Generarea energiei	< 5	50	foarte scăzut
Transporturi	< 5	20	scăzut
Total	~290	1 800	

de acumulare a energiei ar trebui să fie de mărimea automobilului.

Utilizarea supraconductorilor în computerele ultrarapide, o altă folosire care merită o atenţie deosebită, oferă un set unic, propriu, de probleme. Legătura între supraconductorii convenţionali şi computere nu este fericită deoarece semiconductorii nu pot opera la temperaturile joase cerute de supraconductorii convenţionali.

Totuşi, semiconductorii pot opera la temperaturile înalte ale noilor supraconductori. Circuitele cu siliconi şi arseniură de galiu nu pot rezista la temperaturi mai înalte de 400°C, temperatură mult mai mică decît 970°C cît este necesar pentru a face un supraconductor. În ciuda acestor probleme, cercetătorii din domeniu au convingerea că ei vor putea rezolva aceste probleme. Pentru aceasta, ei consideră că ar fi necesară înfiinţarea unui consorţiu industrial unde să se dezvolte cercetarea fundamentală în domeniul supraconductibilităţii.

La „Întrunirea internaţională cu privire la aplicaţiile supraconductorilor" din 1988, de la Los Angeles, s-au anunţat noi materiale supraconductoare la temperaturi înalte care sînt mai simplu de prelucrat şi mai puţin costisitoare decît cele obţinute pe bază de elemente din pămînturile rare, care au dominat acest sector.

Astfel, japonezii au anunţat încă din ianuarie 1988 noi oxizi metalici şi anume de bismut, stronţiu, calciu, cupru şi oxigen. După japonezi, Du Pont şi Bell Communications Research (Bellcore) au raportat că au pus la punct compuşi cu oxid de bismut uşor de prelucrat şi mai stabili decît materialul pe bază de pămînturi rare. Procesul într-o singură fază, la 800—900°C nu mai necesită o recoacere ulterioară cu oxigen, activitate incomodă, care necesită şi timp. Du Pont utilizează o temperatură de pornire de 120 K cu rezistenţă zero la trecerea curentului la 91 K. Materialul firmei Bellcore are o temperatură de tranziţie (T_c) de aproape 85 K, dar compania a ridicat-o la 110 K încălzindu-l încă 48 de ore la temperaturi aproape de punctul său de topire, de 885°C. Cercetotării nu au reuşit să obţină rezistenţă zero 100% la 110 K pînă la data menţionată.

Guvernul japonez a apreciat o investiţie de 70 mil. $ în anul 1988 în domeniu supraconductorilor la temperaturi înalte. Ministerul japonez al Comerţului Internaţional şi Industrial (MITI) a înfiinţat recent un Centru internaţional pentru tehnologia supraconductibilităţii. Guvernul S.U.A. a apreciat alocarea sumei de 78 mil. $ în anul fiscal care s-a terminat la 30 septembrie 1988 pentru activitatea în domeniul supraconductorilor la teml peraturi înalte. Obiectivul specific a programului comun al Agenţiei pentru proiecte de cercetare avansată în domeniul apărării (DARTA) şi al Oficiului de cercetări navale a fost alocarea a aproximativ 20 mil. $ în 1988, la 21 instituţii, pentru produse la scară industrială, pentru giroscoape şi diapozitive de dimensiuni mici, ca de exemplu senzori cu microunde, convertizoare analogic-numerice. DARTA a încheiat deja un contract cu Allied Signal pentru producerea firelor supraconductoare pentru bobinajul unui motor de 3 cP, 2 000 Hz C.A. Motorul este proiectat să fie gata în martie 1991.

Chemical Week, 142, nr. 8, 1988, p. 28.
Chemical Engineering News, 66, nr. 40, 1988, p. 6.

L.P.

•cooperare-dezvoltare

Construcţia instalaţiei de recuperare a sulfului de la rafinăria BP Oil din Kwivana, Australia, este aproape terminată. Noua instalaţie se va baza pe procedeul Claus şi va recupera 35 t/zi sulf. Sulful recuperat va fi utilizat pentru producerea acidului sulfuric, care se va folosi la obţinerea îngrăşămintelor.

Sulphur nr. 199, nov.—dec. 1988, p. 15.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea acidului sulfuric va fi construită în Bulgaria, la Smiadovo. Ea va produce oleum prin regenerarea acidului sulfuric uzat, echivalentul a 140 t/zi H_2SO_4, şi va intra în producţie în anul 1990.

Sulphur nr. 199, nov.—dec. 1988, p. 15.

L.B.

Societatea finlandeză Kemira Oy a anunţat intenţia de a mări capacitatea de reciclare a acidului sulfuric rezidual, de la Pori, Finlanda. Noua capacitate de reciclare, care va necesita o investiţie de 31 mil. dolari, va intra în funcţiune în anul 1990 şi va reduce conţinutul de acid sulfuric şi sulfat feros al apelor reziduale cu 30%.

Sulphur nr. 199, nov.—dec. 1988, p. 16.

L.B.

O nouă instalaţie de producere a acidului sulfuric, în valoare de 55 mil. dolari, a intrat în funcţiune în anul 1988 la topitoria de cupru a societăţii Mexicana de Cobre, în apropiere de Nacozari. Instalaţia, cu o capacitate de 2 600 t/zi H_2SO_4, a fost construită de societatea Fenco Engineering Inc. din Canada, care a proiectat-o să capteze 90% din emisiile de bioxid de sulf de la topitorie.

Sulphur nr. 199, nov.—dec. 1988, p. 16.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

III. Bioinformatică

În considerarea informaţiei intrinseci, structurale, a componenţelor elementare ale biosistemelor, adică a moleculelor constituente ale acestor biosisteme, apare ca interesantă şi semnificativă problema raportului monomer—polimer. Urmărirea raporturilor informaţionale monomer—polimer — duce la anumite observaţii utile în cazul următoarelor tipuri de biopolimeri: acizi nucleici, proteine, polizaharide. Aceste observaţii subliniază faptul că în structurare polimerică monomerii se subordonează unor planuri structurale cu legi unitare.

1. În toate cele trei cazuri există un număr posibil de monomeri cu mult mai mare decît cel utilizat în formarea biopolimerilor respectivi. Se cunosc, nu numai 20 de aminoacizi, ci cu mult peste 100 (şi încă din toate tipurile); toţi aceşti aminoacizi au structuri compatibile cu integrarea lor în macromolecule proteice. Cu toate acestea, fenomenul se produce extrem de rar. De asemenea, se cunosc mult mai multe decît două baze purinice şi trei pirimidinice, dar ele se folosesc extrem de rar în structurile acizilor nucleici. În privinţa polizaharidelor situaţia este, însă, şi mai evidentă, numărul monomerilor posibili fiind extrem de mare (aldoze, cetoze, furonozice, piranozice scaun sau baie, de la tetroze pînă la nonoze etc.). Cu toate acestea, polizaharidele sînt de regulă pentozice sau hexozice (sau chiar mixte) şi niciodată atunci cînd sînt pironozice nu participă în forma baie. Se poate spune, fără a greşi prea mult, că monomerii, în cazul polizaharidelor celor mai frecvente, nu depăşesc numărul de 10—15 ceea ce este extrem de puţin faţă de numărul existent.

Cu alte cuvinte, în toate aceste situaţii este vorba de o restricţie numerică a candidaţilor posibili la realizarea structurilor superioare (polimerice). Acest fapt este rezultatul unui proces de selecţie (evident, restrictivă) dintr-un proces evolutiv al structurii polimerilor respectivi.

2. În toate cele trei cazuri considerate, se observă existenţa unui sens de reacţie foarte precis prin care se realizează structura polimerică primară, precum şi existenţa unui tip de condensare specifică. În cazul acizilor nucleici, elongaţia polimerică are loc prin fosforilare (cu eliminare de apă) în sensul 3→5. În cazul proteinelor, elongaţia polimerică are loc prin acilare (cu eliminare de apă) în sensul carboxil→amino. În cazul polizaharidelor (să considerăm pentru simplificare doar cazul celor parietale), elongaţia polimerică are loc în sensul (cel mai frecvent), 1—4 prin acetalizare (cu eliminare de apă).

Cu alte cuvinte, realizarea structurilor polimerice este un proces orientat, care evoluează secvenţial.

3. În cazul tuturor polizaharidelor, al acizilor nucleici şi al proteinelor, există patru grade structurale de organizare a biopolimerilor. Aceste grade sau ordine de structură au implicaţii informaţionale deosebit de importante pentru exercitarea rolului pe care aceşti compuşi îl au în edificarea biosistemelor. Aceste structuri specifice determină (de asemenea) şi un curs caracteristic al biodegradării lor.

4. Structura biopolimerilor consideraţi este caracterizată printr-o mare eterogenitate care poate să-şi aibă originea, atît în monomeri, cît şi în stare polimerică. Fără eterogenitate nu există capacitate informaţională (însăşi viaţa este sensibilă, nu la mărimea valorilor, ci la amplitudinea variaţiei lor). Existenţa acestor trăsături demonstrează faptul că nu se poate vorbi de o structură a unui biosistem fără a lua în consideraţie şi informaţia inclusă în structura moleculară a componentelor sale. Existenţa informaţiei intrinseci îmbracă de cele mai multe ori, forma percepţiei unei anumite logici de a fi a unor proprietăţi a unor componente dintr-un sistem, în raport cu principiile generale de existenţă şi funcţionare ale acestuia. În aceste situaţii, se spune că a fost surprinsă (ca înţelegere) logica sistemului. De fapt, prin conţinut informaţional, de foarte multe ori, se înţelege totalitatea posibilităţilor de realizare de conexiuni logice între părţile unui sistem. Din această perspectivă se detaşează două elemente esenţiale în stabilirea capacităţilor informaţionale ale unui sistem sau a elementelor sale. Este vorba de capacitatea totală de a realiza corelaţii ale elementului considerat şi, de asemenea, de a exista un criteriu (sau mai multe probleme de complexitate a sistemului, adică de fond, sau de metodologie, deci de abordare a fondului), în funcţie de care, aceste corelaţii se pot structura într-un anumit sens. În privinţa unui component molecular (în cazurile considerate anterior — macromolecular) existenţa capacităţii totale de a realiza corelaţii se traduce printr-o mare capacitate generală de reacţie sau, mai precis, prin posibilitatea de a avea un număr foarte mare de structuri (izomeri). Acest lucru este cu adevărat necesar pentru structura unui biosistem, dar nu şi suficient. Această multitudine de structuri trebuie să corespundă unor numeroase situaţii, adică elementul considerat trebuie să fie sensibil la schimbările din mediu. Dacă respectivul compus nu variază (ca structură) în mod sensibil la schimbările din mediu el nu reflectă nimic (deci este necesar ca elementul să aibă o funcţie de reflectare a mediului) şi cu atît mai puţin se pune problema ca această reflectare să devină, la un moment dat, o interpretare. Pentru a-şi multiplica posibilităţile de reacţie în raport cu mediul, biosistemele au recurs la posibilităţile stării polimerice, care oferă un foarte mare număr de combinaţii structurale, şi, implicit, şansa ca acestea să realizeze o corespondenţă cu schimbările mediului. Apariţia unui număr mai mare de ordine de structurare trebuie înţeleasă tocmai din acest punct de vedere. În acest sens, trebuie subliniat că expresia „reacţie" are conţinutul precis de corespondenţă. Se vorbeşte de reacţie în sensul de consecinţă promptă a unei schimbări a mediului asupra structurii compusului dar trebuie să se considere în mod permanent compoziţia unei asemenea schimbări a structurii compusului. Această schimbare este alcătuită dintr-un şir de schimbări mai lente (datorate acţiunii forţelor fizice) care se amplifică treptat (odată cu creşterea tăriei legăturilor stabilite sau abolite) şi care culminează uneori cu schimbări chimice. Abia în acest punct se sesizează că transformarea chimică (una din foarte multele posibile pentru respectivul compus) este rezultatul obligatoriu al unui şir de transformări fizice modeste şi care altfel ar părea lipsite de sens. În realitate, această secvenţă de evenimente fizice obligă compusul să manifeste tocmai proprietatea chimică solicitată de evenimentul din mediu care a deschis şirul observat de transformări. Este, deci, limpede pentru care motiv se recurge la folosirea unui compus polimeric. În această privinţă, se reeditează un principiu informaţional general care ar putea fi denumit principiul limitei observabile a legii fenomenului. Este cunoscut faptul că în chimie (dar nu numai în chimie, unde lucrurile sînt mai vizibile, mai concrete) dacă este considerată o serie de elemente sau de compuşi, abia de la al treilea termen structura materială este suficient de dezvoltată pentru a permite separarea tuturor proprietăţilor (sau a celor mai importante proprietăţi ale seriei). Asocierea fiecărei proprietăţi, unei anumite structuri materiale nu este posibilă decît atunci cînd există şi un spaţiu material suficient. În lipsa acestuia (cum este cazul la primul şi al doilea termen al seriei), proprietăţile există „în nuce", manifestarea lor apare adesea ilogică tocmai pentru că, din lipsa unui purtător material propriu, mai multe proprietăţi erup din aceeaşi direcţie. Neputinţa de a face o legătură între proprietate şi materia purtătoare duce la paradoxul că primul şi al doilea termen se manifestă necaracteristic pentru serie, în timp ce al treilea detaliază în mod logic fiecare proprietate prezentînd zone structurale caracteristice de origine pentru proprietăţile principale ale seriei. În această privinţă, considerarea cazului hidrogenului pare o bună ilustrare. El, primul element nu este nici metal nici metaloid (sau mai exact este şi metal şi metaloid) şi poate funcţiona metalic (H^+) sau metaloidic (H^-)

numai în situaţii extreme (faţă de metale alcaline sau alcalino-teroase respectiv, şi faţă de halogeni şi elementele grupei a VI-a principale).

Dintre cele două caractere (metalic şi metaloidic), la hidrogen prevalează cel metalic, aşa cum, din totalul elementelor cunoscute, metalele sînt cele mai numeroase. Prezintă cel mai pronunţat deficit global de sarcină (mai ales în stare de H^+ coordinînd cu multă aviditate dubleţii neparticipanţi chiar de la cele mai electronegative elemente) şi, totuşi, elimină cu multă uşurinţă unicul electron care atenuează acest deficit. Asemenea celorlalte elemente, prezintă toate legăturile chimice:

— covalentă nepolară, sau omogenă — H_2;
— covalentă polară, sau eterogenă — NH_3;
— ionică de ambele tipuri — H^+, H^-
— covalentă coordinativă — H_3O^+
— metalică, în hidrurile interstiţiale (în care există cationi metalici şi cationi H^+ înconjuraţi de „gaz" electronic).

Hidrogenul manifestă aceste legături atît de particular, încît nu întotdeauna ele pot fi recunoscute ca atare. De exemplu, aşa cum în trecut mulţi chimişti de elită au susţinut dispute aprinse asupra hidrogenului ca fiind metal sau metaloid, tot astfel şi acum mulţi vor manifesta rezerve apreciabile în a accepta că în hidrurile interstiţiale hidrogenul se găseşte în stare de legătură metalică. Desigur, exemplele ar putea continua. Totuşi, a fost ales cel mai „simplu" tocmai pentru a ilustra principiul enunţat. Este, însă, util să revenim la un exemplu caracteristic biosistemelor, şi anume la un tip de biopolimeri. Cel mai caracteristic dintre exemplele posibile (în sensul de a putea urmări mai uşor cele afirmate) este exemplul proteinelor, compuşi polipeptidici macromoleculari. Dintre multiplele proprietăţi interesante ale acestor compuşi este de reţinut pentru sensul său informaţional fenomenul foarte specific al denaturării (deci şi renaturării). O definiţie strictă a procesului denaturării ar duce la constatarea că denaturarea este un caz de izomerie, respectiva izomerizare putînd fi reversibilă sau ireversibilă, în funcţie de energia agentului denaturat (agenţii mai energici sau mai slabi, dar care acţionează mai mult timp, produc denaturări mai rapide şi ireversibile, în timp ce agenţii mai puţin energici sau mai tari, dar care acţionează mai puţin timp, produc denaturări mai lente şi reversibile). Acest caz de izomerie se asociază ferm cu două elemente: starea nativă (a se citi structura nativă) şi proprietatea fiziologică (de cele mai multe ori considerată implicit). Prin stare nativă, majoritatea înţelegem acea structură a proteinei care o face compatibilă cu biosistemul care o sintetizează şi o foloseşte, adică se zice: aşa cum este structura proteinei în condiţii normale (adică fiziologice). Totuşi, starea nativă nu poate fi definită decît foarte rar prinr-o anumită structură fizică (nu în sensul că aceasta nu ar exista în realitate, ci în sensul că, uneori, este de o labilitate care exclude chiar cele mai simple determinări fizice ca fiind alternante ale acestei structuri).

Această dilemă, pornind de la certitudinea determinării materiale, fizice, a fiecărei proprietăţi de către o structură, a dus la soluţia, pînă în prezent unică, a unei definiţii operaţionale. În acord cu o asemenea definiţie, este nativă acea structură (determinabilă sau nu, folosind metode fizice sau chimice etc.), care permite îndeplinirea unui anumit rol fiziologic, de exemplu, realizarea unei activităţi enzimatice (deci un caz mai uşor de urmărit). Dar se constată că, de fapt, între abolirea activităţii fiziologice (enzimatice) şi atingerea celui mai ridicat nivel al ei există un domeniu corespunzător de structuri. Aceste structuri vor trebui considerate, conform convenţiei definiţiei, drept native.

Cu alte cuvinte, se va pune problema existenţei, nu a unei singure structuri native, ci a mai multor asemenea structuri, care, în ordinea compatibilităţii lor cu îndeplinirea rolului fiziologic, se vor înscrie într-un domeniu de structuri native. Prin aceste domenii structurale, care vor realiza anumite domenii funcţionale, se subliniază ideea corelaţiei strînse dintre structură şi funcţie, însă într-un mod care ţine de logica sistemului.

Acest fenomen este de o esenţă cert informaţională. Ar mai fi, în plus, de făcut sublinierea că, dată fiind complexitatea structurală a proteinei, uneia şi aceleiaşi valori a funcţiunii fiziologice îi pot corespunde mai multe structuri care o realizează. Acest fapt duce la două concluzii deosebit de importante pentru biosisteme: a) importantă este valoarea fiziologică pe care structura o serveşte docil (între anumite limite, evident) şi b) biosistemul îşi asigură prin aceeaşi moleculă mai multe căi de a realiza structuri (izomere) capabile de aceeaşi performanţă fiziologică. Această ultimă concluzie demonstrează faptul că cel mai important criteriu este, nu structura în sine, ci valoarea fiziologică pe care o realizează acea structură. În fine, revenind, se spune că este nativ ceea ce este natural, adică ceea ce este conform naturii sistemului sau, în termeni informaţionali, ceea ce respectă planul structural şi funcţional al biosistemului, adică ceea ce este biocompatibil cu informaţia înscrisă în structura generală a sistemului. Denaturarea ireversibilă este denumită uneori şi moartea proteinei (în sistemele vii ea şi este urmată de moartea fizică: proteoliza). O proteină este moartă cînd a „uitat" pentru ce a apărut, ce are de făcut. Existenţa unei proteine este o existenţă informaţională. Pierderea funcţiei cognitive şi de memorie o anulează. O proteină are sens şi este recunoscută de biosistem drept componentă proprie numai atît timp cît ea va fi în măsură să-şi îndeplinească rolul. Pentru o proteină uitarea acestui rol (pierderea memoriei fiziologice) înseamnă moarte. Se poate vorbi de un domeniu structural al memoriei fiziologice a proteinei. Acesta este domeniul structurii native. În afara lui, proteina nu mai există pentru sistem decît în mod material, fizic, adică numai ca prezenţă care trebuie eliminată. Capacitatea proteinelor de a încorpora în structura lor informaţie intrinsecă este rezultatul unei foarte mari neomogenităţi structurale a elementelor sale elementare componente: aminoacizii. Dintre proteine, acizi nucleici şi polizaharide, cel mai neomogen tip de structură de gradul I (secvenţială) îl prezintă proteinele. Acest fapt este pe deplin explicabil prin rolul central al acestora în edificarea tuturor biosistemelor şi în relaţiile acestora cu mediul. Din punct de vedere structural, polizaharidele nu au nici pe departe importanţa proteinelor, iar în ceea ce priveşte acizii nucleici, relaţiile lor cu mediul (mai ales în sensul acizi nucleici→mediu) sînt realizate în mod exclusiv tocmai prin intermediul proteinelor. Atît acizii nucleici, cît şi polizaharidele, se caracterizează, în relaţiile lor cu mediul printr-o anumită latenţă prin care contrastează cu proteinele. În toate sistemele vii, acţiunile concrete, care constituie conţinutul vieţii, constituie activitatea curentă a proteinelor. Acizii nucleici îşi manifestă atitudinea faţă de mediu prin mijlocirea proteinelor şi tot prin intermediul lor receptează realităţile din mediu. Cu alte cuvinte, proteinelor le revine un rol foarte activ în circulaţia materială a informaţiei. Acest lucru obligă, atît la o anumită structură, cît şi la o generează absolut caracteristică. Din punctul de vedere al structurii lor fizice, proteinele se caracterizează printr-o foarte mare eterogenitate dirijată (de fapt cea mai ridicată la biopolimeri). În general, circulaţia informaţiei fiind incompatibilă cu omogenitatea structurală este de aşteptat (şi de fapt aşa se şi întîmplă) ca informaţia să se transmită cel mai bine în mediile cele mai neomogene. Din acest punct de vedere, proteinele nu fac excepţie de la regulă (din contră, o ilustrează într-un mod foarte elocvent). Examinarea situaţiei pentru celelalte tipuri de compuşi este, desigur, interesantă, dar nu tot aşa demonstrativă.

Bibliografie

SASSON, A., „Biotehnologia", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.
LEHNINGER, A., „Biochimie", I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.
GHEORGHIU, T., GROSSU, T. şi SĂHLEANU, V., „Introducere în biofizică", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1967.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Furnizarea datelor de proprietăţi fizico-chimice în industria chimică şi în prelucrarea hidrocarburilor. Sistemul PROPAC. Sistemul PROPAC se pretează la furnizarea de date de proprietăţi fizico-chimice în domeniul cercetării tehnologice, al dezvoltării şi al proiectării. Variantele lui anterioare funcţionează pe calculatoare de birou, respectiv mari. În acest articol autorii prezintă o nouă variantă a sistemului, accesibilă şi prin reţeaua de transmitere a datelor. Menţinînd sarcinile de bază şi structura logică a sistemului, ei au reorganizat legăturile interne, au lărgit unităţile de program şi baza de date. Posibilităţile date de noua variantă sînt următoarele: 1. catalogarea, regăsirea şi lărgirea conţinutului sistemului; 2. calculul datelor de proprietăţi ale compuşilor şi amestecurilor; 3. calculul datelor de proprietăţi ale fracţiunilor de ţiţei; 4. evaluarea constantelor fizice ale compuşilor şi a parametrilor de interacţiune ai amestecurilor binare; 5. generarea funcţiunilor de temperatură de aproximare din datele de proprietăţi calculate ale compuşilor; 6. generarea diagramelor de fază ale amestecurilor; 7. vizualizarea rezultatelor. Menţinerea legăturii cu beneficiarul a fost îmbunătăţită prin tabele de meniu, diferite posibilităţi de introducere a datelor (de exemplu arii de afişare protejate, verificarea validităţii etc.) şi prin sistem HELP on-line.

SIMON, F., TIMAR, L., SIKLOS, I. şi CSERMELY, Z., Magy. Kem. Lapja, **44**, nr. 2., 1989, p. 78–84.

A.W.

Calcularea echilibrelor de faze cu ajutorul ecuaţiei de stare a contribuţiei grupelor (GC-EOS). Calcularea prealabilă, rapidă şi cît mai sigură, a echilibrelor de faze, în vederea proiectării unor procese de separare (distilare, extracţie etc.), respectiv ca premisă pentru calcularea altor date referitoare la fazele coexistente, capătă o importanţă crescîndă. Pentru echilibrele de faze sub presiune medie s-au dovedit eficace metodele contribuţiei grupelor bazate pe modelele coeficienţilor de activitate, cum sînt UNIFAC şi ASOG. În lucrarea prezentă se cercetează potrivirea ecuaţia de stare a contribuţiei grupelor, propusă de Skjold-Jorgensen, la prezicerea echilibrelor lichid – vapori în sisteme binare şi polinare, cu componente polare şi nepolare. La derivarea ecuaţiei, Skjold-Jorgensen a legat funcţia de repartiţie van-der-Waals, generalizată de Vera şi Prausnitz, cu o relaţie pentru extrafuncţia Helmholtz. Rezultatele obţinute au arătat că metoda conduce la rezultate foarte bune în cazul echilibrelor de faze la presiune ridicată şi dă rezultate relativ de bune la calcularea în prealabil a coeficienţilor Henry, dar la calcularea în prealabil a echilibrelor de faze la presiune normală, rezultatelor obţinute sînt mai rele decît cele obţinute cu modelul UNIFAC.

SCHMELZER, J., STIMMING, R. şi KALEK, CH., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, mai 1989, p. 196–199.

E.B.

Reacţia fierului cu dioxid de sulf la temperatură ridicată. Coroziunea metalelor de către dioxid de sulf gazos ridică probleme serioase la procesele de ardere a combustibililor solizi care conţin sulf, cum şi la producţia hidrogenului pe cale termochimică, unde se foloseşte SO_2 în mari concentraţii, la temperaturi ridicate. Deşi există diverse publicaţii cu privire la coroziunea Fe în SO_2, nu s-a ajuns la o interpretare limpede a mecanismului de formare a FeS, unul din produsele de reacţie cu SO_2. În prezentul studiu se caută o evaluare a formării de FeS în timpul reacţiei între Fe şi SO_2, cu ajutorul unor analize chimice. Studiul a fost efectuat în domeniul de temperaturi 923–1123 K şi domeniul de presiuni 1,3–101 kPa. A rezultat că reacţia ascultă de legea vitezei parabolice în tot domeniul de temperaturi, cu excepţia perioadei foarte iniţiale. Pentru o comparare cu reacţia de oxidare, a fost efectuată şi oxidarea Fe în 101 kPA O_2 la 1073 K. S-a constatat că şi reacţia de oxidare ascultă de legea vitezei parabolice, chiar de la perioada iniţială, constantele vitezei parabolice pentru oxidarea în SO_2 şi în O_2 fiind aceleaşi ($6{,}6 \cdot 10^{-8}$ g^2cm^{-4} s^{-1}); singura diferenţă apare în perioada iniţială. Dintre produsele de reacţie (Fe_3O_4, FeO şi FeS), numai FeS se formează în perioada iniţială a reacţiei şi se fixează la interfaţa crustă/metal. Cantitatea de sulfură din crustă creşte la temperaturi mai ridicate sau la presiuni de SO_2 mai mici. Un strat subţire de oxid format la o preoxidare de numai 10 min este capabil să suprime difuziunea sulfului prin crustă. Se conclude că FeS din interfaţa crustă/metal nu este rezultat în urma străbaterii sulfului prin stratul de oxid, ci ar putea fi formată prin reacţia directă între fier şi sulf în perioada iniţială a reacţiei. Formarea sulfurii în prima perioadă a reacţiei ar putea cauza creşterea coroziunii fierului la presiuni scăzute de SO_2 şi ar fi cauza diferenţei faţă de coroziunea produsă de oxigen.

OTA, K., SUGIMOTO, H. şi FUEKI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr.3, mart. 1989, p. 653–656.

E.B.

Desulfurarea unor compuşi aromatici polinucleari cu sulf cu un nichel Raney. A fost cercetat mecanismul desulfurării unor compuşi aromatici polinucleari cu sulf cu ajutorul unui nichel Raney, într-un reactor cu funcţionare discontinuă, la temperaturi scăzute (de la zero la 78,3°C), sub presiune atmosferică. Compuşii cu sulf investigaţi au fost: dibenzotiofen (*1*), benzo [b]nafto [1,2-d]tiofen (*2*), benzo [b]nafto (2,3-d) tiofen (*3*) şi benzo [b]nafto [2,1-d]tiofen (*4*), în soluţii de etanol. Viteza de desulfurare a fost iniţial rapidă, dar a descrescut pînă la zero în decursul timpului de reacţie de 30 min. ceea ce sugerează că activitatea nichelului Raney a fost iniţial extrem de mare, dar descreşte în timpul reacţiei. Gradul de desulfurare descreşte în ordinea $3 > 1 > 2 > 4$. Ca produs principal al desulfurării produsului *1* este bifenilul, al produsului *2* este 1-fenilnaftalina, iar al produsului *3*, respectiv *4*, este 2-fenilnaftalina. Faptul că dibenzotiofenul are reactivitate mai mică decît compusul tetraciclic 3 sugerează că reactivitatea compuşilor tiofenici polinucleari nu este guvernată numai de mărimea moleculelor ci şi de alte elemente legate de structura moleculei. Măsura în care are loc desulfurarea compuşilor tiofenici polinucleari nu este legată de indicii de reacţie Fr(E), Fr(N) şi Fr(R) ai atomului de sulf din compuşi, care reprezintă uşurinţa cu care se produc reacţiile electrofile, nucleofile şi radicalice la atomul de sulf din compusul respectiv şi care au fost calculaţi cu ajutorul teoriei orbitalilor moleculari a lui Hückel, ci de valenţa liberă şi densitatea de electroni π. Densitatea de electroni π în cei patru compuşi menţionaţi descreşte în ordinea $3 > 1 > 2 > 4$, ceea ce este în concordanţă cu ordinea descreşterii vitezei de desulfurare, dar nu cu aceea a indicilor de reacţie F(E), F(N) şi F(R). Ca mecanism al desulfurării se consideră că în prima etapă, compusul este adsorbit pe suprafaţa nichelului, prin perechea de electroni necuplaţi ai atomului de sulf, care acţionează ca donor de electroni. Ca urmare, legătura C-S este slăbită şi se formează un radical liber, care reacţionează cu hidrogenul prezent la suprafaţa nichelului formînd hidrocarbura corespunzătoare.

NAGAI, M., DRIMOTO, H., UETAKE, K., SAKIKAWA, N., şi GONZALEZ, R. D. Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 2, febr. 1989, p. 557–562.

E.B.

Cataliza prin eteropolicompuşi. XII. Proprietăţile de absorbţie ale acidului 12-fosfowolframic şi ale sărurilor sale. În lucrări anterioare, autorii au arătat că o caracteristică importantă a eteropoliacizilor, cum este $H_3PW_{12}O_{40}$, este că aceştia absorb cu uşurinţă molecule polare, cum sînt alcoolii şi aminele, dar nu hidrocarburi nepolare. Această proprietate diferenţiază moleculele pe baza polarităţii acestora. Datorită absorbtivităţii, unele reacţii se desfăşoară foarte repede în masă. Această stare a fost numită „fază pseudolichidă". Comportarea în fază pseudolichidă este esenţială pentru înţelegerea catalizei cu eteropolicompuşi. În studiul prezentat au fost efectuate măsurători sistematice pentru vitezele de absorbţie ale diferitelor molecule pe $H_3PW_{12}O_{40}$, în condiţii controlate. De asemenea, a fost efectuat un control al absorbtivităţii acidului prin formarea sărurilor de Cs sau Na. S-a constatat că pentru absorbţie, importanţă are bazicitatea

sau polaritatea moleculelor. Viteza de absorbţie depinde de mărimea moleculelor, ca şi de bazicitate. În stare de absorbţie, adică în faza pseudocritică, numărul de molecule absorbite pe acidul fosfowolframic este un multiplu întreg al numărului de protoni: cantitatea de absorbţie ireversibilă la metanol este egal cu numărul de H+, pe cînd la etanol, dietileter şi propanoli, ea este dublă. Aceasta indică că moleculele respective sînt protonate şi formează structuri secundare stabile, în masă. Coeficienţii de difuziune la absorbţia alcoolilor C_1-C_4 au mărimi similare, dar sînt mai mici decît în cazul difuziunii intercristaline a metanolului în zeoliţii ZSM-5. În prezenţa metanolului sau etanolului în fază gazoasă, tranziţia dintre diferitele faze pseudolichide are loc reversibil, în funcţie de domeniile de presiune. Absorbtivitatea este în mare parte suprimată cînd are loc o substituţie cu Cs+ a mai mult de doi H^+, în timp ce sărurile de Na manifestă absorbtivitate similară cu cea a $H_3PW_{12}O_{40}$.

OKUHARA, T., TATEMATSU, S., LEE, K. Y. şi MISONO, M. Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 3, mart. 1989, p. 717–723.

E.B.

Hidrogenarea oxidului de carbon, aldehidelor şi hidrocarburilor nesaturate cu catalizatori de paladiu pe suport de dioxid de titan. Au fost preparaţi catalizatori de Pd/TiO_2 prin trei metode diferite. Catalizatorii A au fost obţinuţi prin coprecipitarea prin hidroliză a tetraizopropoxidului de titan, $Ti(O\text{-}Pr^i)_4$, în soluţie eterică, cu acetat de paladiu, $Pd(OAc)_2$. Catalizatorul B a fost obţinut prin impregnarea unui suport de TiO_2 comercial cu o soluţie eterică de $Pd(OAc)_2$. Catalizatorul C a rezultat prin impregnarea aceluiaşi TiO_2 comercial cu o soluţie de $PdCl_2$. Catalizatorii au avut dispersii şi activităţi catalice diferite. Astfel, catalizatorii A au avut particule mai mici decît catalizatorii B şi C. Proprietăţile catalitice au fost investigate la hidrogenarea de oxid de carbon, acrilaldehidă, 1,4-butadienă şi etilenă, în reactoare cu flux convenţionale. S-a constatat că, la hidrogenarea de CO, activităţile catalizatorilor cresc cu creşterea dispersiei, catalizatorul A manifestînd cea mai bună activitate la formarea metanolului în condiţii normale. Comportare similară a fost observată şi la hidrogenarea propionaldehidei la 1-propanol. La hidrogenarea dublei legături C = C, ordinul de activitate a catalizatorilor a fost inversă: activitatea mai mare a fost constatată la catalizatorii obţinuţi prin impregnare, cu particule mari de Pd, tendinţa fiind mai accentuată la hidrogenarea dublelor legături în butadienă şi acrilaldehidă decît la hidrogenarea etilenei. Faptul că Pd cu dispersie mai mare manifestă o activitate mai mare la hidrogenarea unor compuşi atrăgători de electroni, pe cînd la hidrogenarea legăturilor olefinice donoare de electroni mai activi Pd cu o dispersie mai mică sugerează anumite schimbări în starea electronică a Pd, în funcţie de starea de dispersie pe suport. Se consideră că Pd în catalizatorii preparaţi prin coprecipitare (A) se găseşte într-o stare mai oxidativă decît Pd din ceilalţi catalizatori (B şi C). O interpretare plauzibilă pentru diferenţa de comportare a catalizatorilor este şi interacţiunea dintre Pd şi suportul de TiO_2. Trebuie aşteptate interacţiuni mai puternice la un catalizator preparat prin coprecipitare, care posedă o mai mare suprafaţă de contact între Pd şi suport, decît la un catalizator obţinut prin impregnare.

WU, J., FUNAKOSHI, M., NAGAMOTO, H., KOMIYAMA, H. şi INOUE, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 2, febr. 1989, p. 493–498.

E.B.

Hidrogenarea etilbenzenului pe un catalizator de nichel/mordenit. Dezactivare catalitică prin otrăvire cu tiofen. Hidrogenarea etilbenzenului la etilciclohexan pe un catalizator de nichel/mordenit a fost studiată într-un reactor tubular cu pat fix, la 3 MPa, raport molar $H_2/ETB = 10$, la 373–563 K şi viteză spaţială de lichid cuprinsă între 1,5 şi 20 h^{-1}. Influenţa timpului de exploatare a fost studiată alimentîndu-se reactorul şi cu un amestec conţinînd 100 p.p.m. tiofen. Formarea produselor de hidrogenare şi influenţa tiofenului asupra selectivităţii lor este explicată printr-o schemă de trepte consecutive în stare adsorbită. Vitezele de adsorbţie – desorbţie a produselor intermediare pe suprafaţa catalizatorului este alterată de prezenţa tiofenului. Micşorarea activităţii catalitice cauzată de otrăvirea cu sulf a fost examinată utilizînd modelul lui Levenspiel pentru otrăvirea „membru cu membru". Se dă o ecuaţie a vitezei de dezactivare.

SEOANE, X. L., ARCOYA, A., GONZÁLEZ, I. A. şi TRAVIESO, N. Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 3, mart. 1989, p. 260–264.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Folosirea calculatorului la determinarea volumetrică a cianurii în produse reziduale. Produse reziduale, care conţin componente nefavorabile ecologic, trebuie cercetate înainte de depozitare cu privire la compoziţia lor, în special cînd este vorba de componente puternic toxice, ca de exemplu de cianuri în formă liberă sau legată. Conţinutul de cianuri poate fi stabilit selectiv cu ajutorul unor electrozi ion-selectivi, cum sînt cei din iodură de argint sau sulfură de argint. Datorită produsului de solubilitate mai mic al sulfurii de argint în comparaţie cu cel al iodurii de argint, electrodul din sulfură de argint conduce la un semnal mai mare,. Autorii au folosit, deci, electrodul din sulfură de argint pentru cercetările lor. Pentru determinare, cianurile au fost în prealabil separate prin distilare din produsul rezidual şi apoi titrate cu o soluţie etalon de azotat de argint, potenţiometric, cu ajutorul electrodului ion-sensitiv Ag/S. Adăugarea soluţiei de reactiv s-a efectuat în anumite incremente mici de volum, potenţialul de electrod fiind de fiecare dată măsurat şi transmis unui calculator cu funcţionare on-line. După stabilirea punctului final, a urmat calcularea pe cale automată, după un procedeu de aproximare pentru curbe de titrare nesimetrice. Dintre toate procedeele de aproximare testate, procedeul de aproximare Bartscher a fost cel ales, deoarece devierile observate la calculare s-au dovedit a fi cele mai mici. Dintre ionii eventual prezenţi în soluţia de titrare şi care pot forma complecşi cu titratorul, numai ionii sulfură formează un complex cu stabilitate mai mare, care apare la titrarea cu ionii de argint ca o treaptă anterioară. Pentru titrarea unor asemenea soluţii, programul calculatorului trebuie potrivit astfel încît să apară numai a doua treaptă, cea a cianurii. Metoda poate fi aplicată la conţinuturi de cianuri în produse reziduale chiar de 0,002%.

LEHMANN, R. şi GRÜTZNER, G., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 5, mai 1989, p. 200–202.

E.B.

Analiza, pe grupe de substanţe, a unor amestecuri complexe de hidrocarburi cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă performanţă. I. Separarea, caracterizarea şi determinarea cantitativă. Proprietăţile şi folosirea distilatelor petroliere şi a produselor de lichefierea cărbunilor depind în esenţă de clasele de produse conţinute: parafine, naftene, olefine, compuşi aromatici şi combinaţii heterociclice, desemnate drept grupe de substanţe, tipuri structurale sau moleculare. Aromaticele sînt caracterizate prin conţinutul în combinaţii mono-, di-, tri- şi policiclice. În articol se arată, pe exemplul unui silicagel (SI 60; 6 μm) impregnat cu polietilenglicol 6000, drept fază staţionară, şi cu pentan, drept eluent separarea unui carburant Diesel (domeniul de fierbere 240–360°C) în hidrocarburi saturate şi grupe de aromatice, folosind cromatografia de lichide de înaltă performanţă (High-performance liquid chromatographie, HPLC). Interpretarea cromatogramelor a fost efectuată cu ajutorul datelor de retenţie a unor substanţe-test şi a spectrelor în UV la maximele de picuri ale grupelor de aromatice. Bazele pentru etalonare au fost factorii de răspuns la detecţia în UV şi IR ale substanţelor-test şi concentratele de grupe de substanţe izolate micropreparativ. Se indică coeficienţii de etalonare şi repartiţia grupelor de substanţe în cazul probei de carburant Diesel cercetat.

GEY, M. şi RIIS, V., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 9, mai 1989, p. 193–198.

E.B.

Metodă de control analitic în timpul sintezei azlocilinei. Metodele microbiologice sînt de durată şi inaplicabile, pentru controlul analitic al proceselor tehnologice ale antibioticelor β-lactam. Metodele chimice şi spectrale nu sînt selective în cazul în care amestecul de reacţie conţine cîţiva compuşi β-lactam. La Research Institute for Industrial Microbiology, Sofia, R. P. Bulgaria, s-a elaborat o metodă de control analitic în timpul sintezei azlocilinei, constînd din cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă, rapidă, convenabilă şi reproductibilă. În cadrul respectivei sinteze, amestecul de reacţie poate conţine cîţiva compuşi β-lactam, cîte unul sau mai mulţi în acelaşi timp. Determinarea punctului final al acilării exhaustive a N,O-bis-trimetilsilil-6-AAP(2) cu clorura de D-(−)α-fenilglicil, clorhidrat, cu formarea compusului *3*, este foarte importantă pentru desfăşurarea cu bune rezultate a procesului. Metoda cromatografiei în fază lichidă de înaltă performanţă permite o determinare rapidă şi precisă a punctului final al acestui proces, ca şi terminarea acilării compusului *3* cu clorura de 2-oxo-1-imidazolidin-carbonil, cu formare de N,O-bis-trimetilsililazlocilină. Timpii de retenţie ai acidului 6-aminopenicilanic (*1*), ampicilinei şi azlocilinei s-au determinat după rezoluţia unui amestec artificial. Diferiţii timpi de retenţie au făcut posibilă rezoluţia acestora în reacţia unui amestec de probe. Metoda poate fi aplicată pentru controlul procesului tehnologic şi determinarea timpului optim pentru procesul de acilare.

NAKOV, A., ATANASOVA, T. şi TCHONEVA, D., Pharmazie, 14, nr. 1, 1, ian. 1989, p. 63.

M.M.

Cromatografia în fază lichidă de înaltă performanţă a vitaminelor solubile în apă. I. Determinări simultane ale vitaminei C şi nicotinamidei în preparatele farmaceutice. Determinarea vitaminelor solubile în apă din preparatele farmaceutice, prin metoda cromatografiei în fază lichidă de înaltă performanţă, este adesea complicată prin marele exces de excipienţi utilizaţi. Se descrie o metodă de extracţie, separare şi determinare a vitaminei C şi nicotinamidei în cantităţi de nanograme, în timp de 30 minute. Substanţele sînt extrase din preparatele farmaceutice cu ajutorul unei aparaturi de extracţie controlată electronic, în timp de 3−20 minute. Cromatografia în fază lichidă de înaltă performanţă, a acestora, s-a realizat pe 18 coloane Lichrosorb RP utilizînd ca eluent metanol: apă în raport de 80:20 (v/v) şi ca standard de referinţă vitamina B_2. Timpul cromatografic a fost de 2 min. Limita minimă pentru evaluarea cantitativă este de 2 ng pentru vitamina C şi 5 ng pentru nicotinamidă. Metoda descrisă este potrivită pentru determinarea vitaminei C şi nicotinamidei în preparatele farmaceutice condiţionate sub formă de comprimate şi fiole. Ea poate fi bine reprodusă cu un coeficient de variaţie maxim de 3%. Combinarea aparaturii de extracţie, corelată electronic, cu cromatografia în fază lichidă de înaltă performanţă este avantajoasă, vitamina C şi nicotinamida putînd fi determinate în preparatele farmaceutice (comprimate şi fiole) în mai puţin de 10 min. Aparatura de extracţie permite extracţia vitaminei C şi nicotinamidei din trei probe de comprimate şi fiole, simultan, în 3−4 min.

AMIN., M. şi REUSCH, J., Pharm. Ind., 50, nr. 11, noiem. 1988, p. 1307−1309.

M.M.

Studiul corelaţiei între dozarea pe cale microbiologică şi fizico-chimică pentru antibiotice: aplicaţii la tetraciclină şi la neomicină. Pentru ilustrarea unui exemplu de metodă de substituţie în cadrul unei bune coordonări a controlului produselor antibiotice s-a studiat corelarea între o dozare microbiologică şi o dozare fizico-chimică (cromatografie în fază lichidă), în cazul a două antibiotice diferite: tetraciclina şi neomicina. O bună corelaţie nu poate fi stabilită decît în cazul în care produsele de degradare sînt cunoscute. Aceasta implică însă două consecinţe: o bună alegere a metodei microbiologice care să permită prin capacitatea sa să diferenţieze antibioticul de eventualele sale impurităţi; o bună alegere a metodei fizico-chimice: care să poată separa, identifica, doza şi diferenţia impurităţile de principiul activ. În acest caz, cromatografia în fază lichidă se impune ca metodă de referinţă. În cazul tetraciclinei, prin experienţele efectuate se elimină metoda microbiologică prin difuziune asupra *B. cereus*, care prezintă pentru trei impurităţi un factor de răspuns superior celui înregistrat în cazul principiului activ. În cazul *S. aureus*, s-a ales metoda turbidimetrică. Pentru separarea impurităţilor de tetraciclină s-a dovedit eficientă cromatografia în fază lichidă. Între cele două metode de dozare s-a stabilit, pe baza rezultatelor obţinute, o bună corelare în cazul comprimatelor stocate trei ani la temperatura ambiantă. În cazul îmbătrînirii accelerate, la *p*H 4,5, s-a constatat o bună corelare între cele două metode cînd titrul în principiu activ a fost de 40%, pierderea în tetraciclină a fost în întregime compensată prin formarea de epitetraciclină, principalul produs de degradare obţinut; degradarea esenţială a avut loc în primele 24 de ore, aceasta accentuîndu-se în continuare. Analizîndu-se neomicina (sulfat) şi impurităţile sale ca materie primă sau sub formă de tipizat (colin sau suspensie) conţinînd o pondere cunoscută în neomicină C şi în neomicină B (determinată prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă) − cunoscîndu-se şi activitatea microbiologică a celor două tipuri de neomicină, pure − s-a constatat o relaţie simplă între activitatea microbiologică globală a materiei prime sau a tipizatului şi conţinuturile ponderale ale acestora în neomicinele C şi B. Ca în cazul tetraciclinei, ca metodă fizico-chimică s-a utilizat cromatografia în fază lichidă, dar neomicina neabsorbîndu-se decît în ultraviolet şi în vizibil s-a impus necesitatea unei derivări a principiului activ pentru a fi detectat.

GORDON, G. şi col. S. T. Pharma, 4, (hors-seria), 1988, p. 46−52.

M.M.

Ceara de albine − Compoziţia şi evaluarea purităţii prin analiza cromatografiei de gaze. Ceara de albine, este cea mai veche ceară naturală utilizată de oameni. Compoziţia ei este azi bine cunoscută. La ceara de albine, 70−80%, sînt esteri de acizi graşi şi de hidroxi-acizi graşi cu alcooli superiori, 10−15% reprezintă acizii graşi liberi şi 10−20% hidrocarburi. Cu ajuorul cromatografiei de gaze se pot detecta aproximativ 65% din ceara nehidrolizată. Restul de 35% conţine în cea mai mare parte di- şi triesteri nevolatili. O analiză completă a componentelor cerii de albine se obţine după hidroliza şi sililarea cerii. Cromatogramele cerii de albine prezintă aspecte caracteristice. Adăugarea de substanţe străine şi falsificările se pot descoperi cu uşurinţă.

BRÜSCHWEILER H., FELBER, H. şi SCHWAGER, F., Fat. Sci. Technol. 91, nr. 2, febr. 1989, p. 73−79.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Îndepărtarea oxidului de azot de către un complex de fier (II), uscat, imobilizat pe o răşină chelatică. Prepararea şi caracterizarea complexului. A fost preparat un nou absorbant, de tip uscat, pentru oxidul de azot folosind ca materii prime o sare de Fe(II) şi o răşină chelatică conţinînd părţi de acid iminodiacetic. Capacitatea de absorbţie a complexului imobilizat pe răşina chelatică, CR-Fe(II), faţă de NO depinde de metoda de preparare. Cele mai bune rezultate au fost obţinute cu adsorbantul preparat din 21,4 g răşină chelatică (conţinînd 21,0 mmol părţi de acid iminoacetic) şi 31,4 mmol $FeSO_4$. Partea solidă a adsorbantului a fost apoi spălată cu metanol şi uscată. Adsorbantul rezultat poate reţine practic tot NO din 6 dm^3 de azot conţinînd 1 000 p.p.m. de NO, în decurs de 25 min. Capacitatea de adsorbţie pentru NO depinde de aria specifică a suprafeţei adsorbantului, care, la rîndul ei, depinde de tipul solventului utilizat la spălare. Porozitatea maximă (43,1 m^2g^{-1}) a fost obţinută prin spălare cu metanol, al cărui parametru de solubilitate este foarte apropiat de cel al apei. În schimb., spălarea cu cloroform, care are parametrul de solubilitate foarte diferit de cel al apei, nu cauzează o creştere a ariei suprafeţei. Miscibilitatea mutuală cu apa contribuie mult la creşterea ariei suprafeţei. După contactul cu NO, adsorbantul arată două picuri în spectrul electronic, la 470 şi 610 nm, ceea ce a fost observat şi la o soluţie apoasă

a complexului Fe(II)-NO. De aici se deduce că adsorbţia de către adsorbant se produce prin coordinarea lui NO la Fe(II) din răşină. În sprijinul acestei deducţii vine şi faptul că, după adsorbţie de NO, complexul CR-Fe(II) are semnalele centrate la g = 2,03 în spectrul RES, care este caracteristic pentru complexul Fe(II)-NO cu spin mic.

TOSHIMA, N., ASANUMA, H. şi HIRAI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 3, mart. 1989, p. 893–902.

E.B.

Sinteza supraconductorului $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ pe cale organometalică. Se descrie alegerea unui compus de cupru şi a unui solvent adecvaţi pentru un nou proces de preparare în soluţie omogenă din punct de vedere chimic, precum şi condiţiile de calcinare în vederea obţinerii unor pulberi fine ale compusului ortorombic $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ la temperaturi cît mai joase. Sinteza supraconductorului menţionat a fost efectuată pe cale organometalică folosind ca materii prime bariu metalic, izopropoxid de ytriu, $Y(OPr^i)_3$, şi alcozid de cupru, $Cu(OC_2H_4 \cdot OEt)_2$, sau acetilacetonat de cupru, $Cu(acac)_2$. Dintre solvenţii organici cei mai adecvaţi pentru materiile prime s-au dovedit 2-metoxietanol şi 2-etoximetanol. Materiile prime au fost dizolvate în solvent în raportul stoichiometric Ba:Y:Cu = 2:1:3. După agitarea soluţiei timp de mai multe ore la 40°C, a fost efectuată o hidroliză parţială a alcoxidului cu apă. După continuarea agitării la aceeaşi temperatură a urmat uscarea în vid şi calcinarea pulberii în flux de O_2, la 750°C, cea mai favorabilă temperatură din domeniul de temperaturi investigat (650–950°C). Utilizarea ozonului, respectiv a amestecului O_2/O_3 s-a dovedit eficace pentru a suprima formarea de $BaCO_3$ şi a micşora temperatura de formare a $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ pînă la circa 650°C. Măsurători de rezistivitate şi de susceptibilitate magnetică au arătat că ceramicele monofazice de $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ astfel formate manifestă supraconductivitate la circa 83 K (T_s). Microstructura este formată din particule uniforme de 2–3 μm. Nu s-a constatat vreo diferenţă semnificativă faţă de proprietăţile pulberilor sintetizate din $Cu(OC_2H_4OEt)_2$ şi $Cu(acac)_2$ în flux de amestec O_2/O_3.

HIRANO, S., HAYASHI, T., MIURA, M. şi TOMONACA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 3, mart. 1989, p. 888–892.

E.B.

Cinetica de descompunere solar-termală a sulfatului de zinc la viteze mari de încălzire. Hidrogenul este considerat de mulţi ca unul din cei mai atractivi vectori de energie ai viitorului. Aceasta se datorează în parte şi posibilităţii fabricării lui utilizînd o sursă curată de energie primară, cum este energia solară. Cum cuptoarele solare sînt scumpe în privinţa construcţiei cît şi a exploatării, elaborarea unor tehnici convenabile pentru fabricarea hidrogenului presupune o cît mai bună cunoaştere a proceselor care au loc în ele. Majoritatea metodelor propuse pentru producerea solar-termică a hidrogenului au la bază cicluri termochimice de scindare a apei. Una din treptele de reacţie în toate aceste cicluri implică transfer şi stocare de energie la temperaturi ridicate, care se realizează cel mai bine în cuptoare solare. Descompunerea termică a sulfatului de zinc a fost propusă drept treaptă de reacţie la temperaturi înalte în multe din aceste cicluri termochimice. În prezentul articol se descriu metodele experimentale şi analitice cerute pentru studiul descompunerii sulfatului de zinc într-un mediu solar simulat. Experimentele au fost efectuate la viteze de încălzire a probelor de peste 2 K/s şi la temperaturi de peste 1400 K, într-un sistem termogravimetric anume construit, care utiliza un cuptor cu arc de xenon şi concentrator parabolic, de 30-kW_e/2-kW_{th}. Descompunerea sulfatului de zinc a avut loc aproape exclusiv prin intermediul fazei de temperatură ridicată $ZnSO_4$-β, în condiţiile experimentale din acest studiu. Parametrii cinetici au fost determinaţi din datele termogravimetrice, utilizînd un algoritm de optimizare nelinear, cu metoda celor mai mici pătrate. Pentru reacţia de descompunere a fazei β a $ZnSO_4$ s-a obţinut o energie de activare aparentă, E, între 210 şi 250 kJ/mol şi un ordin de reacţie aparent, n, între 0 şi 0,3. Compararea acestor rezultate cu cele de la descompunerea sulfatului de zinc la tempetarură mai joasă şi viteză de încălzire mai mică tinde să sugereze o modificare a mecanismului de reacţie la vitezele de încălzire mari care sînt de aşteptat într-un mediu solar concentrat.

TABATABAIE-RAISSI, A., NARAYAN, R., MOK, W.S.-L. şi ANTAL, M. I., jr., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 3, mart. 1989, p. 355–362.

A.W.

Influenţa adaosului de potasiu asupra formării granulelor la reducerea bronzului de amoniu-oxid de wolfram (AWOB) în metalurgia pulberilor. Autorii au studiat rolul adaosurilor la creşterea mărimii granulelor de praf de wolfram. Compuşii dopanţi de K. Al şi Si au fost aplicaţi pe materialul de bază AWOB prin amestecarea fazelor solide, prin evaporarea în mediu acid şi prin metode de schimb ionic. S-a stabilit, prin examinare la microscopul electronic, ca mărimea granulelor pulberii de wolfram preparată prin reducerea cu H_2 gazos este determinată decisiv şi specific de adaosul (dopantul) de potasiu, în afară de conţinutul de vapori de apă al gazelor. Cantitatea de potasiu participantă efectiv la creşterea granulelor s-a dovedit a fi cea mai mare în cazul preparării prin schimb ionic. În starea lipsită de dopanţi, creşterea granulelor s-a explicat exclusiv prin volatilitatea WO_3 în prezenţa vaporilor de apă, deoarece s-a constatat că nici WO_2, nici wolframaţii alcalini nu sînt volatili cu vaporii de apă. La probele cu dopanţi, în creşterea granulelor rolul primordial îl joacă efectul potasiului de a accelera reducerea, mărind în felul acesta presiunea parţială a vaporilor de apă în patul de pulbere, astfel şi transportul de materie în fază de vapori. Activitatea superficială provocată de legăturile K-W-O formate la suprafaţa AWOB constituie şi ea un factor influenţînd volatilitatea; în afară de aceasta, în privinţa formării granulelor, trebuie luată în consideraţie şi apariţia compusului cu conţinut de potasiu, chiar înainte de terminarea reducerii în fază de topitură. Microporozitatea şi sistemul de cavităţi al stratului superficial condensat din fază gazoasă al granulelor de praf face posibilă dispersia relativă a conţinutului de potasiu, deşi majoritatea conţinutului de potasiu se concentrează în miezul interior al granulelor. Prezenţa Al şi Si nu exercită o influenţă considerabilă asupra formării granulelor de wolfram.

KISS, B. A., SZABÓ-SZÜCS, I. şi BEREND-ROM, G., Magy. Kém. Folyóirat, 95, nr. 1, ian. 1989, p. 16–25.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

Transformări ale inelelor la heterocicluri conţinînd fosfor. III. Despre reactivitatea aducţilor fosfolen-diclorcarbenici: lărgirea de inel provocată de acetatul de mercur. Inelul ciclopropanic al aducţilor diclorcarbonici ai 1-alchil-3-metil-3-fosfolen-1-oxizilor poate fi deschisă în cursul reacţiei cu amestecul de acetat de mercur – acid acetic şi se formează diastereoizomerii 5- şi 3-metil-3-acetoxi-1-alchil-4-clor-1,2,3,6-tetrahidrofosforin-1-oxidului. Structura izomerilor a fost determinată de autori prin spectroscopie RMN şi sinteză. Ambii atomi de clor ai aducţilor diclorcarbenici ai 3-fosfolen-1-oxidului pot fi substituiţi cu uşurinţă prin grupe fenilice într-o reacţie de arilare Friedel-Crafts.

IV Sinteza dihidrofosforinelor prin transformarea termică a aducţilor fosfolen-diclorcarbenici. Aducţii diclorcarbenici ai 3-metil-fosfolen-oxizilor se transformă cu uşurinţă prin încălzire în cei doi regioizomeri ai dihidrofosforin-oxidului respectiv. Autorii au stabilit condiţiile optime ale acestei transformări, cît şi valorile de entalpie corespunzătoare. S-a reuşit să se găsească dovada faptului că, în cursul reacţiei, apare un intermediar de tip cationic.

III: KEGLEVICH, GY., PETNEHAZY., I., TÖKE, L., IANKE, F., SZÖLLÖSY, Á. MIKLÓS, P., şi TÓTH, G., IV: KEGLEVICH, GY., TÖKE, L. şi ANDROSITS, B., Magy. Kém. Folyóirat, 95, nr. 2, febr. 1989, p. 79–86. 84–86.

A.W.

Oxigenarea hidrocarburilor cu complecşi porfirinici. În ultimii zece ani, chimiştii au elaborat oxigenări catalizate prin metaloporfirine ale hidrocarburilor, ajungînd de la procese autooxidative iniţial normale, neselective, la reacţii chemo-, regio- şi stereoselective, care imită şi parţial depăşesc reactivitatea şi selectivitatea citocromenzimelor. Aceasta se referă

în special la hidroxilarea alcanilor şi la epoxidarea alchenelor. În afară de aceasta, însă, de reacţiile catalizate de metaloporfirine se face uz şi la prepararea aldehidelor din alcooli, eteri sau dioli, a sulfoxizilor din tioteri, a nitroderivaţilor din nitrozoderivaţi şi la prepararea aziridinelor din alchene. Este de aşteptat ca în anii următori să se realizeze un progres spectacular al utilizării preparative a acestor sisteme, adică se vor realiza transformări practic complete ale substratului. sisteme catalitice mai eficiente, mai cu seamă prin utilizarea oxigenului molecular drept oxidant, în combinaţie cu variante de reducere mai ieftine, de exemplu cu hidrogen sau electrori fotochimic. Fixarea pe suporţi uşor accesibili, cum sînt sitele moleculare sau polimerii, este de preferat datorită suprimării reacţiilor secundare, manipulării mai simple şi reactivităţii şi selectivităţii mai mari. Utilizarea metaloporfirinelor omochirale sau înglobarea lor în suporţi omochirali pot deschide un drum pentru oxigenări enentioselective.

WEBER, L. şi HAUFE, G., Z. Chem., 29, nr. 3, mart. 1989, p. 88–100.

A.W.

Efectul ultrasunetului asupra hidrogenării uleiului de floarea soarelui. Studiul a fost efectuat cu scopul de a arăta influenţa ultrasunetului asupra gradului de hidrogenare a uleiului de floarea soarelui. S-au utilizat două tipuri de catalizatori, anume Harshaw's Nysel DM (cu 25% în greutate Ni) şi STZ (cu 13% Ni) de la o firmă cehoslovacă. Utilizarea ultrasunetului a mărit viteza de reacţie cu 30–70%, menţinîndu-se un grad de selectivitate suficient de ridicat. Ultrasunetul nu are influenţă asupra trans-izomerizării acizilor graşi.

ČELKOVA, A., SCHMIDT, ST. şi ZAJIĆ, J., Fat. Sci,. Technol., 91, nr. 2, febr. 1989, p. 62–65.

A.W.

Dehidrogenarea oxidativă a n-butanului la butadienă. Din analiza detaliată, a publicaţiilor din literatură, s-a tras concluzia că dehidrogenarea oxidativă catalitică a *n*-butanului poate deveni în viitor una din metodele de obţinere a acestui monomer important. Dintre catalizatorii pe bază de oxizi cercetaţi, rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu cei pe bază de Mo–Mg–O, care pot fi modificaţi cu ioni V^{5+}. Se pare că varianta optimă de conducere a procesului este un sistem cu pat fluidizat. Faptul că se elimină contactul direct al oxigenului cu hidrocarbura dehidrogenată duce la evitarea reacţiilor de ardere ale hidrocarburilor prezente în sistem.

OGONOWSKI, J., Chemik, 42, nr. 3, mart. 1989, p. 68–72.

T.A.

Sinteza şi caracterizarea 2-acilciclohexanonelor. Acizii graşi şi derivaţii lor sînt intermediari importanţi la fabricarea a diferite produse petroliere, ca agenţii anticorozivi, depresanţi, demulsionanţi, inhibitori de exfoliere şi agenţi superficial-activi. Majoritatea acizilor graşi utilizaţi în domeniul petrolier au 14–22 atomi de carbon. Dar obţinerea unor asemenea acizi graşi din surse naturale devine tot mai dificilă, din care cauză autorii au elaborat o cale pur sintetică pentru prepararea lor. În prezentul articol se relatează despre sinteza 2-acilhexanonelor, care sînt intermediari la prepararea acizilor 7-oxoalifatici. 2-Acilhexanonele sînt sinterizate în stare de mare puritate prin acilarea 1-morfolino-1-ciclohexenei, urmată de hidroliza acilenaminei rezultate. 1-Morfolino-1-ciclohexena a fost preparată prin reacţia ciclohexanonei cu morfolină, în prezenţă de acid 4-toluensulfonic, în toluen. Caracterizarea 2-acilciclohexanonelor obţinute s-a făcut prin spectroscopie în IR, de masă şi de rezonanţă magnetică de proton (PMR).

PRATAP, G., SHANTHA, K. L. şi BHASKAR RAO, V. S., Fat. Sci. Technol., 91, nr, 2, febr. 1989, p. 68–72.

A.W.

Sinteza şi activitatea peptidelor hibride, factor de creştere a hormonului de creştere Dermophin. Peptidele înrudite cu DER, dermophin (H-Tir-D-Ala-Fe-Gli-Tir-Pro-Ser-NH_2) s-au sinterizat prin metoda convenţională, în soluţie, cuplînd compusul 3(Z-D-ala-Asp-(OBu^t)-Gli-OH, cu formula brută $C_{21}H_{30}N_2O_7$, cu compusul 4 (Z-D-Ala-Glu (OBu^t)-Gli-OC_2H_5, cu formula brută $C_2H_{35}N_3O_8$. Aceasta a implicat prepararea fragmentelor 5 şi 6, urmată de cuplarea cu H-Tir-Pre-Ser-NH_2, via DCC/HOBt obţinîndu-se heptapeptidele protejate 7 şi, respectiv, 8. Segmentele 5 şi 6 s-au obţinut prin elongaţie în etape pornind de la Gli^4; Protecţia, cuplarea şi deprotecţia peptidelor aspartil (1, 3, 5) s-a obţinut în condiţiile cunoscute fără formarea aspartimidei. Deprotecţia finală a compuşilor 7 şi 8 a condus la analogii doriţi, I [Asp^8] DER şi II [Glu^8] DER. Peptida III [N-Ac-Tir^1] DER s-a obţinut prin N-acetilarea DER, via Ac-ONp. Purificarea finală a fost realizată prin repartiţie cromatografică cu un sistem de solvent (A) pe Sephadex 625. Puritatea compuşilor I–III s-a verificat prin cromatografie în strat subţire, cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă şi analiză elementară. Substituirea Fe^{3+} cu Asp sau Glu, în dermorfin (compus I şi II) sau acetilarea azotului terminal (peptida III) determină o reducere marcată a activităţii opioide.

MARASTONI, M., SALVADORI, S., BALBONI, G., BOREA, P. A. şi TOMATIS. R., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 39, nr. 6, iun. 1989, p. 639–641.

M.M.

Noi derivaţi de prostaglandină. Iniţial s-a sintetizat un derivat oligomeric de la PGE_1 prin metoda Polis şi colab. PGE_1 s-a polimerizat într-o soluţie alcoolică de KOH M timp de şase ore, la 76°C, după care componentele active au fost izolate prin extracte cu izobutanol. Numărul de molecule monomerice în oligomer a variat de la 2 la în jur de 10, cu predominarea unuia din compuşi. Deşi structura exactă a acestui compus este pînă în prezent nedeterminată, resturile de acid carboxilic s-au menţinut şi o serie de însemne ale respectivei structuri s-au dovedit. Forma de acid liber, care este solubilă în apă (pînă la 20 mg/ml) este abreviată de către autori ca MR-256. Prin esterificarea MR-256 s-a preparat esterul acetoxi-metilic după metoda Tsien şi colab. Forma de ester nu este solubilă în apă, dar este solubilă în etanol. Deşi derivaţii oligomerici de prostaglandină B_1 au un efect protectiv asupra inimii şi creierului faţă de ischemie, respectivele efecte nu au fost reproductibile datorită lipsei de stabilitate a compusului şi insuficienţei sale capacităţi de a permea membrana celulară în condiţii fiziologice. În vederea îmbunătăţirii acestor proprietăţi ale compusului, la Membrane Research Institute and Membrane Research Foundation, Philadelphia, S.U.A., s-au sintetizat doi compuşi de la alprostadil (prostaglandin E_3,PGE_1), notaţi ca MR-256 şi MR-356, din care MR-256 are resturi carboxilice libere, iar MR-356 este o formă de ester a MR-256.

OHNISHI, S. T., BARR, J. K., KATAGI, C. şi KATSUOKA, M., Arzneim. Forsch./Drug· Res, 39, nr. 2 febr., 1989, p. 236–239.

M.M.

Sinteza şi activitatea muscarinică a unor serii de esteri ai guvacinei. Ca materie primă de bază s-a utilizat arecolina *2* care, prin demetilare cu fosgen, a dat guvacolina *1* (norarecolina). Pornind de la guvacolină s-au sintetizat aminele terţiare 3–7 (esterii terţiari metilici ai N-alchil/arilalchil guvacinei) şi halogenurile alchilice sau arilice corespunzătoare, în alcool etilic absolut, utilizînd cantităţi catalitice de iodură de potasiu. Urmînd hidroliza esterilor metilici *1–7* s-au preparat esterii propargilici *12–18* prin esterificarea azeotropă cu alcool propargilic în toluen. Aminele *1–7* şi *12–18* s-au obţinut ca săruri stabile chimic, hidrobromuri sau tosilaţi. Prepararea compuşilor cuaternari de amoniu *8–11* (esteri metilici N-alchil/benzil ai guvacinei) şi a compuşilor *19–22* (esteri cuaternari propargilici ai N-alchil/benzil-guvacinei) a avut loc prin reacţia bazelor terţiare corespunzătoare (*2, 3, 13* şi *14*) cu iodură de metil în eter sau metanol sau cu bromura de propil sau de benzil, în eter, sau, respectiv, nitrometan. Sinteza celui mai interesant compus – din punct de vedere al activităţii – *13*, s-a obţinut pornind de la guvacolina bază, care, prin reacţie cu $Ba(OH)_2$, via $BaSO_4$, a format guvacina; aceasta s-a tratat cu alcool propargilic şi acid *p*-toluensulfonic, din soluţia rezultată s-a evaporat solventul, iar reziduul s-a dizolvat în soluţie de K_2CO_3 şi s-a extras repetat cu eter; fazele eterice colectate s-au uscat cu Na_2SO_4 şi esterul bromhidric propargilic al guvacinei s-a precipitat din acid acetic glacial /BH_2 şi s-a recristalizat din alcool absolut.

WOLF-PFLUGMANN, M., LAMBRECHT, G. WESS, J. şi MUTSCHLER, E., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 39, nr. 5, mai, 1989, p. 539–544.

M.M.

Noi derivaţi de izoxazoli cu activitate antihipertensivă. S-au sintetizat o serie de derivaţi ai izoxazol-diazocicloalcan-chinazolinei (*I*) studiindu-se în special influenţa naturii şi poziţiei grupării substituente în nucleul izoxazolic şi rolul distanţei dintre nucleul izoxazolic şi gruparea carbonilică asupra activităţii acestor noi derivaţi. Bazat pe studii preliminare, s-au sortat derivatul *5a* (3-brom-5-izoxazolcarbonilic), cel mai interesant compus din această serie. Derivaţii de chinazolină *5a-i* s-au preparat conform schemei de sinteză pentru derivatul *5a*. Reacţia dintre clorurile izoxazol-carbonilice *Ia-i*, cunoscute, şi monobromhidratul de piperazină sau monohidratul de 1,4-diazacicloheptanic condus la obţinerea compuşilor *2a-i*. Tiocarbamidobenzonitrilii *3a-i* s-au obţinut prin reacţia derivaţilor *2a-i* cu 3,4-dimetoxi-6-izotiocianatobenzonitril în etil acetat, la temperatura camerei. Derivaţii *5a-i* s-au sintetizat prin alchilarea intermediarilor *3a-i* cu iodură de metil, în formamidă, obţinîndu-se compuşii *4a-i* care au fost în continuare ciclizaţi cu clorură de amoniu, la 120°C: Compuşii *5a-i* sintetizaţi sînt: 2 [4-(3-brom-5-izoxazolcarbonil) piperazin-1-il]-4-amino-6,7-dimetoxichinazolină; 2-[4-(3-clor-5-izoxazolcarbonil) piperazin-1-il]-4-amino-6,7-dimetoxichinazolină; 2 [4-(3-metoxi-3-izoxazolcarbonil) piperazin-1-il]-4-amino-6,7-dimetoxichinazolină; 2 [4-(3-benziloxi-5-izoxazolcarbonil)piperazin-1-il] -4-amino-6,7-dimetoxichinazolină; 2 [4-(3-fenil-5-izoxazolcarbonil)piperazin-1-il]-4-amino-6,7-dimetoxichinazolină; 2 [4-5-metil-3-fenil-4-izoxazolcarbonil) piperazin-1-il]-4-amino-6,7-dimetilchinazolină; 2 [4-5-fenil-3-izoxazolcarbonil) piperazin-1-il]-4-amino-6,7-dimetoxichinazolină; 2 [4- [3-(3-brom-5-izoxazolil) 1-propanoil]-piperazin-1-il]-4-amino-6,7-dimetoxichinazolină; 2-[4-(3-brom-5-izoxazolcarbonil)diazaciclohept-1-il]-4-amino-6,7-dimetoxichinazolină metansulfonat, monohidrat. Dintre compuşii sintetizaţi, cea mai bună afinitate şi selectivitate faţă de receptorii α_1-adrenergici asociată cu o puternică activitate blocantă α_1-adrenergică au prezentat-o derivaţii *5a*, *5b* şi *5c*.

CARENZI, A., CHIARINO, D., NAPOLETANO, M., REGGIANI, A., SALA, A. şi SALA, R., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 39, nr. 6, iun. 1989, p. 642–646.

M.M.

Sinteza unor serii de ariliden – hidrazonftalazinone. De cînd o serie de derivaţi de ftalazină şi-au găsit aplicabilitate ca agenţi chimioterapeutici, în special ca agenţi antihipertensivi, şi unii ca tuberculostatici, a crescut interesul pentru studierea acestora. Pe de altă parte s-a constatat că o serie de sulfanamide(sulfamide) substituite şi baze Schiff posedă activităţi biologice ca bactericide şi fungicide. Bazat pe aceste constatări, s-au sintetizat noi serii de ariliden-hidrazonoftalatinone (baze Schiff ftalazinonă-(*2*), de ftalazinonă-sulfonamide (3) şi alte pirazolinil-ftalazinone înrudite (4) derivate de la 2-fenil-4-hidrazinoftalazin-l-onă (1), în scopul evaluării activităţii antibacteriene faţă de bacterii Gram-pozitivi şi Gram-negativi. Sintezele respectivilor compuşi s-au efectuat prin reacţia 2-fenil-4-hidrazinoftalazin-1-onei (1) cu diferite aldehide aromatice şi heterociclice. În cazul utilizării de *p*-anisaldehidă, *p*-dimetilaminobenzaldehidă, furfural, tiofen-2-carbaxaldehidă şi piridin-4-carboxaldehidă s-au obţinut derivaţii de ariliden-hidrazonoftalazin-1-onă, *2a-e*. Într-un mod similar, condensarea compusului *1* cu isatină a condus la derivatul *2f*, cu un bun randament. De asemenea, reacţia compusului *1* cu diferite cloruri ale acidului sulfonic – în special clorura de benzosulfonil, clorură de *p*-toluensulfonil şi clorura acidului uracil-5-sulfonic – a permis obţinerea sulfonamidelor corespunzătoare, *3a-c*. În continuare, prin reacţia de ciclizare a compusului 1 fie cu un ester β-cetonic, de exemplu etilacetat – acetat, fie cu o β-dicetonă, de exemplu acetil-acetona, s-au obţinut derivaţii pirazolici corespunzători. *4a*:2-fenil-4-(5-metil-pirazolidin-3-onă-2-il)ftalazin-1-onă sau *4b*: 2-fenil-4-(2,4-dimetilpirazol-1-il)ftalazin-1-onă. Evaluarea preliminară biologică a pus în evidenţă că dintre compuşii analizaţi, *2d*, *2f* şi *3c* nu au avut nici un efect asupra creşterii de *Staphylococcus aureus NRRL* B_3, *Bacilus subtilis, NRRL B543, Escherichia coli NRLL B2, Saccharomyces cerevisiae* şi *Aspergillus niger*.

KASSEM, E. M. M., KAMEL, M. M., MARLOUF, A. A. şi OMAR, M. T., Pharmazie, 44, nr. 1. ian. 1989, p. 62–63.

M.M.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procedee moderne de electroliză pentru tehnologia hidrogenului. De multă vreme, hidrogenul este folosit ca materie primă şi combustibil, iar astăzi şi drept carburant şi începe să se dezvolte ca suport de energie secundară. În economia energetică de mîine, hidrogenul ar putea găsi aplicaţie şi ca depozit şi mediul de transport pentru energie. În acest scop trebuie obţinut în mare măsură din energie primară, realizîndu-se mai întîi energie primară care ar putea folosi apoi pentru electroliza apei. De aceea, electrochimia s-a ocupat în ultimii ani în mod intens cu îmbunătăţirea cunoscutelor procedee de electroliza apei şi dezvoltarea unor noi procedee. După un scurt istoric al tehnologiei hidrogenului şi o sistematizare a procedeelor de fabricare a hidrogenului pe baza tipurilor de energie folosite (energie chimică, electrică, termică, radiantă şi biochimică), în articol sînt tratate pe larg principiile fundamentale ale electrolizei apei, atît cele fizico-chimice, cît şi problemele legate de ingineria chimică. Sînt discutate curba curent/tensiune şi electrocataliza. Se arată că căderea de tensiune ohmică contribuie mult la pierderile de energie în timpul electrolizei, din care cauză trebuie să se minimalizeze polarizările electrozilor. Legat de această problemă se discută rolul separatoarelor la electrozi. Sînt prezentate patru tipuri diferite de separatoare, construite toate din materiale compozite. După o sistematizare clasificatoare sînt cuprinse nu numai procedeele pur electrochimice, (procedee directe), ci şi cele la care intervine o etapă electrochimică (procedee indirecte). Ca procedee directe sînt descrise: electroliza alcalină, convenţională şi progresată, a apei, celulele pentru temperaturi medii, electroliza acidă a apei, electroliza cu membrană a apei, electroliza vaporilor de apă cu electrolit solid, conducător de protoni, precum şi electroliza vaporilor de apă la temperatură ridicată. Ca procedee indirecte sînt discutate: gazificarea electrochimică a unor materii prime, procese hibride termice-electrochimice (cu sulf, cu sulf/brom şi cu hidrură de metal), un proces hibrid fotochimic-electrochimic şi scinderea apei pe cale fotoelectrică. Sînt discutate perspectivele legate de sisteme combinate pentru fabricarea hidrogenului.

SANDSTEDE, G., Chem.-Ing.-Tech,. 61, nr. 5, mai 1989, p. 349–361.

E.B.

Descompunerea adsorbtivă a aerului cu zeoliţi sintetici. Procesele de adsorbţie cu oscilaţii de presiune (PSA = pressure swing adsorbtion) se utilizează într-o măsură crescîndă pentru separările de gaze. În special, separarea componentelor aerului pentru producerea unor cantităţi mici şi moderate de oxigen şi azot este mai economică prin PSA decît prin alte procedee de separare. Articolul tratează bazele fizice şi chimice ale descompunerii aerului prin PSA. După consideraţii introductive asupra utilizărilor tot mai largi ale componenţelor aerului în unele scopuri tehnice, se expun proprietăţile adsorbtive ale zeoliţilor sintetici, cum sînt acţiunea de cernere, energia, cinetica şi echilibrul de adsorbţie şi starea moleculelor adsorbite. În continuare se discută aspecte de importanţă tehnică ale influenţei preadsorbţiei apei, ale tratamentului termic al zeolitului iniţial şi ale determinării factorilor de separare.

SIEGEL, H., SCHÖLNER, R., HOFFMANN, J. şi OEHME, W., Z. Chem., 29, nr. 3, mart. 1989, p. 77–88.

A.W.

Metoda de îndepărtare a SO_2 din gaze reziduale de la instalaţiile de acid sulfuric. În cadrul seminarului tehnico-ştiinţific cu tema „Perspectivele dezvoltării industriei de acid sulfuric" care a avut loc în Polonia, în perioada 24–26 oct. 1988, s-au

prezentat rezultatele cercetării la scară de laborator şi pilot a metodei de îndepărtare a SO_2 din gaze reziduale cu un conţinut de circa 0,05% SO_2, 0,041 g/Nm³ vapori de acid sulfuric şi 0,0003% SO_3, prin spălarea acestora cu o soluţie sau suspensie apoasă de melamină. Are loc absorbţia gazelor sulfuroase cu formarea sulfatului şi sulfitului de melamină, sub formă de precipitat, care se tratează în mediu apos cu amoniac gazos; melamina-bază pusă în libertate se recirculă, iar sulfatul şi sulfitul de amoniu formate se izolează prin concentrare şi cristalizare. Se poate utiliza melamină reziduală sau de calitate inferioară, şi anume de puritate sub 80%. Din lucrările experimentale efectuate a reieşit că gradul de absorbţie a SO_2 depăşeşte 90%; Metoda prezentată este eficientă pentru purificarea unor gaze reziduale de SO_2, mai ales acolo unde intreprinderea dispune de amoniac. Avantajele metodei elaborate, în comparaţie cu metoda amoniacală, constau din gradul mai ridicat de absorbţie a SO_2 şi lipsa amoniacului în gazele purificate. Procedeul este continuu şi se conduce fără dificultăţi, ceea ce permite să fie recomandat pentru aplicare industrială.

MARCINIAK, I., GIEREJ, M., URBANEK, A., SCHIMMELPFENNIG, Z., şi KAWALEC, C., Chemik, 42, nr. 1–2, ian.-febr. 1989, p. 16–18.

T.A.

Îngrăşământ granular de fosfat ureeo-nitric. A fost iniţiat un program de elaborare de proces pentru un nou tip de îngrăşământ granular bazat pe acidularea rocii fosfatice cu acid azotic, urmată de formarea de aducţi de uree. Studiul iniţial al acestui proces de fosfat ureeo-nitric (UNP) a fost efectuat utilizînd un utilaj experimental cu capacitatea de 17 lb/h pentru a testa diverse materii prime şi procedeul continuu. Pe baza datelor obţinute pe această instalaţie experimentală, s-a construit o instalaţie pilot de 350 lb/h UNP granular, în vederea testării la o scară mai mare a principalelor etape ale procesului: acidularea, formarea aductului de uree, granularea şi uscarea. Succesul acestor teste a dovedit că se poate produce un nou îngrăşământ fosfatic ureeo-nitric, fără a recurge la unităţi de filtrare şi cristalizare, cu o înaltă eficienţă de P_2O_5 şi fără fosfogipsul-deşeu. Proprietăţile standard de îngrăşământ ale produsului, depozitarea iniţială şi testarea posibilităţilor de utilizare au fost satisfăcătoare pentru produsele UNP.

EDWARDS, R. E., MOORE, O. E. şi HODGE, CH. A., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 3, mart. 1989, p. 329–334.

A.W.

MEDICAMENTE

Investigarea aşa-numitelor microemulsii. II: Investigarea sistemelor conţinînd medicamente. Diagrama de fază a patru sisteme de componente Tween® 85/Pluronic® L_{31}/izopropilpalmitat/apă, prezintă o regiune de microemulsii care se modifică după adăugarea unui medicament solubil. Solubilitatea la saturaţie a medicamentului într-un amestec de agenţi activi de suprafaţă şi ulei, bazic şi lipsit de apă, constituie un parametru important pentru utilizarea unor astfel de sisteme la elaborarea de medicamente transdermale. După aplicare, apa captată din stratul cornos va forma microemulsia. Totuşi, conţinutul în apă micşorează solubilitatea medicamentului şi conduce la sisteme suprasaturate. Suprasaturarea va mări viteza de absorbţie a medicamentului, ceea ce constituie principalul avantaj al unui sistem de microemulsie. La suprasaturaţie vor ajunge însă numai medicamentele care sînt nepolare relativ la sistemul de microemulsie. Substanţele semipolare, de exemplu β-blocantul atenolol, măresc solubilitatea la saturaţie pe măsura creşterii conţinutului în apă. Cantitatea de medicament solubil în amestecul bazic fără apă depinde în mai mare măsură de natura componentelor în amestec decît de concentraţia acestora. În plus, componentele pot fi schimbate dacă solubilitatea medicamentului nu este suficient de mare încît să atingă concentraţiile necesare.

VON MÜLLER, W. şi KLEINBUDDE, P., Pharm. Ind., nr. 11, nov. 1988, p. 1301–1306.

M.M.

Acetoftalatul de celuloză şi hidroxipropilftalatul de metilceluloză ca lianţi în condiţionarea tabletelor. Substanţele cu caracteristici rezistente la acizi, cum sînt: acetoftalatul de celuloză (CAP) şi hidroxi-propilftalatul de metilceluloză, sînt cele mai obişnuit folosite pentru acoperirea comprimatelor, microgranulelor sferice şi cristalelor şi pentru microîncapsulare. De asemenea se pot aplica ca lianţi în timpul fabricaţiei comprimatelor. Pentru a se putea preciza care tip şi ce concentraţie de liant influenţează caracteristicile granulelor şi ale comprimatelor s-au efectuat o serie de experimentări utilizînd ca principiu activ clorura de papaverină. Iniţial, s-au preparat granulele de clorură de papaverină – cu o cantitate de lichid de granulare (soluţie de lianţi: amestec metanolo – acetonă 1:1), printr-un granulator cu sortare; după uscare la temperatura camerei, au fost trecute printr-un sortator. După adăugarea de 10% amidon de porumb uscat, 3% talc şi 1,5% stearat de magneziu, granulele obţinute s-au comprimat pe poanson la o presiune constantă de 20 KN. S-au obţinut comprimate cu greutate medie de 100 mg, conţinînd 80 mg, clorură de papaverină. Granulele s-au preparat cu trei tipuri de lianţi (CAP, HPMCP, H-50 şi HPMCP HP-55), fiecare cu trei concentraţii diferite (5, 10 şi 15%). S-a constatat că, pe măsura creşterii concentraţiei liantului, se măreşte şi dimensiunea granulelor. Pe baza rezultatelor analizei granulometrice se conclude că diametrele depind de liantul utilizat, în ordinea: HPMCP HP-55> HPMCP HP-55> CAP. S-a ajuns la următoarele concluzii: CAP şi HPMCP asigură o eliberare controlată a medicamentului din granule şi tablete; creşterea concentraţiei lianţilor determină o creştere a mărimii granulei şi a vitezei de curgere; în acelaşi timp scade porozitatea; timpul de dezagregare şi rezistenţa la rupere a tabletelor în acest caz, este în creştere în timp ce friabilitatea descreşte. Eliberarea clorurii de papaverină, în cea mai mică măsură, din granule şi tablete, a avut loc în cazul folosirii de 15% HPMCP HP-50. În respectivul caz, timpul necesar pentru eliberarea completă a medicamentului din granule şi tablete a fost mai mare de 4 şi, respectiv, 5 h. Cantitatea totală de medicament se eliberează în 0,5 h în cazul preparatelor obţinute cu 5% CAP.

SENJKOVIĆ, R. şi BÉCUREVIC, M., Pharm. Ind. 51, nr. 1, ian., 1989, p. 102–105.

M.M.

Polimorfie şi pseudopolimorfie la Sulfametrol. În afară de modificaţia I (p.t. 150,5), stabilă termodinamic, s-au detectat prin termomicroscopie alte trei forme polimorfe metastabile de Sulfametrol. Formele de sulfametrol sînt extraordinar de stabile ca semihidrat (p.t. 88°C). În privinţa formelor de dozare lichidă şi solidă, s-au investigat diferite proprietăţi a două forme cristaline stabile. S-au stabilit ecuaţiile în concordanţă cu solubilitatea măsurată a modificaţiei I şi a semihidratului, ceea ce a permis calcularea solubilităţii a două forme, la orice temperatură dorită, între aproximativ 0 şi 50°C, ca funcţie de *p*H în domeniul de aproximativ 0,5 şi 7,5 s-a constatat, de exemplu că solubilitatea formei anhidre la 20°C este cu 38% mai bună decît cea a semihidratului. Din aceste forme s-au preparat comprimate cu 0%, 10% şi 30%, substanţe-vehicul (liant, lubrifiant şi dezagregant), prin comprimare directă, la diferite presiuni cu proprietăţi mecanice ale acestor tablete, s-au controlat: rezistenţa la rupere, porozitatea, extinderea compactelor, eliberarea din ponsoane şi viteza de dizolvare. Cristalele de semihidrat (densitatea reală 1,55 g cm^{-3}) sînt mai deformabile decît cele ale modificaţiei I (densitatea reală 1,51 g cm^{-3}). Cu un conţinut de 10% în substanţe-vehicul, ambele forme cristaline sînt eliberate, cu o viteză egală datorită polimorfismului – legat de compactare şi mecanismele de dezagregare rezultate. Numai cu un conţinut de 30% substanţe-vehicul viteza de dizolvare a tabletelor conţinînd forma anhidră este mai rapidă şi în concordanţă cu solubilitatea de echilibru.

VON BURGER, A., STURM, S. şi BOLITISCHEK-DIALER, R. D. Pharm. Ind., 50, nr. 12, dec., 1988, p. 1396–1405.

M.M.

Dispersii solide de fenilbutazonă în polietilenglicol 20000. Viteza de dizolvare a medicamentelor mai puţin solubile poate fi îmbunătăţită printr-o distribuţie omogenă a medicamentului într-un suport solubil în apă. Medicamentul este învăluit într-o matrice foarte hidrofilă, într-o stare imediat disponibilă, fie sub formă de cristale extrem de fine, fie ca

molecule. Dintre suporturile solubile în apă, polimerii cu catenă lungă, cum sînt polietilenglicolii (PEG), sînt uzual utilizaţi pentru capacitatea lor de creştere a vitezei de dizolvare. Fenilbutazona (PB) forma IV este chimic şi fizic stabilă în dispersii solide de medicamente cu polietilenglicol (PEG) 20000 obţinute fie prin topire, fie prin metoda cu cosolvent. În plus, formarea unui simplu amestec eutectic la un raport medicament–suport de 0,2:0,8 este cunoscută. Disponibilitatea medicamentului este întotdeauna mai mare în prezenţa suportului. Totuşi, viteza de dizolvare a medicamentului din amestecurile fizice şi din dispersiile solide diferă în funcţie de mediul de dizolvare. Deşi dispersiile solide de medicament diferă în mare măsură în cazul fenilbutazonei forma IV, prin microscopie cu beleiaj electronic, pot fi identificate totuşi, o serie de cristale de formă lungă FIV pe suprafaţa maselor aparent amorfe în cazul unui raport mare medicament : suport. Studiile dispersiilor solide de fenilbutazonă – PEG 20000 permit excluderea polimorfismelor, pseudopolimorfismelor, complecşilor şi a interacţiunii moleculare între medicament şi suport. S-a demonstrat prezenţa unui amestec eutectic simplu la un raport medicament–suport, în jur de 0,2:0,8. Disponibilitatea medicamentului din dispersiile solide, obţinute fie prin topire, fie prin metoda cu cosolvent, este aceeaşi. Valorile acestor disponibilităţi sînt mai mari decît valoarea disponibilităţii fenilbutazonei comerciale.

FORNI, F.' IANNUCELLI, V., COPPI, G. şi BERNABEI, M. T., Pharm. Ind., 50, nr. 12, dec. 1988, p. 1405–1408.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Modelare bidimensională a hidrodinamicii paturilor fluidizate de gaze. S-au adus completări la simularea numerică a hidrodinamicii patului fluidizat cu gaz conţinînd un obstacol intern. Simulările deplasării de gaz şi solid şi ale golurilor din pat s-au efectuat utilizînd o soluţie prin diferenţă finită a ecuaţiilor modelului mediilor continue care se întrepătrund. Rezultatele sînt prezentate pentru un pat bidimensional conţinînd un obstacol dreptunghiular. Ca preliminarii la aceste calcule, s-a simulat un pat fără obstacol. Se prezintă hidrodinamica bulei produse prin injectarea unui jet de gaz. Viteza de urcare a acestei bule este mult asemănătoare cu rezultatele empirice obţinute de alţi autori. În cazul patului cu un obstacol, s-a studiat interacţiunea unei bule ascendente cu obstacolul. S-au constatat o aglomerare a particulelor pe partea sub vînt a obstacolului şi o dilatare locală pe partea în vînt. S-au constatat, de asemenea, deplasări ale particulelor în vecinătatea obstacolului, care sînt induse de ascensiunea bulei şi aceste rezultate concordă calitativ cu rezultatele studiilor experimentale anterioare.

WANG. Y. şi ADAMS, R. L., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 3, martie 1989, p. 362–371.

A.W.

Propagarea undelor în procese de inginerie chimică. Propagarea undelor reprezintă un fenomen dinamic special care se poate ivi numai în sisteme repartizate local. Procesele de propagare a undelor se întîlnesc în multe domenii ale vieţii zilnice şi ale tehnicii. În cadrul articolului prezentat sînt luate în consideraţie numai undele din domeniul ingineriei chimice care sînt o urmare a conservării masei şi energiei. În procesele de inginerie chimică, importanţă au aşa-numitele unde staţionare, prin care se înţelege o structură spaţială ce se mişcă cu o anumită viteză, fără modificarea formei ei, de-a lungul unei coordonate spaţiale. Ca diferite forme de unde staţionare se menţionează: frontul de undă, pulsul undei şi grupul de unde. În ingineria chimică sînt întîlnite şi cercetate procese de propagare a undelor în special în tehnologia reacţiilor, tehnologia arderilor şi tehnologia separării produselor. S-a constatat că multe procese de inginerie chimică, care se desfăşoară în sisteme repartizate spaţial, manifestă o comportare dinamică similară, chiar dacă mecanismele fizico-chimice determinante pentru desfăşurarea procesului sînt diferite. S-a dovedit că trei structuri modelare diferite sînt suficiente să descrie comportarea dinamică a unui număr foarte mare de procese însoţite de propagarea de unde din domeniul tehnologiilor de reacţie şi de separare de produse. Modelele dinamice descrise pe baza conservării masei, energiei şi impulsului sînt foarte complexe. Ele folosesc ca punct de plecare pentru o analiză teoretică de sistem. Pentru demonstraţie, au fost alese cîteva procese din diferite domenii ale ingineriei chimice, pe baza cărora se pot ilustra proprietăţile undelor şi mecanismele care stau la baza acestora. În final se discută întrebarea în ce măsură o analiză a undelor poate sluji la rezolvarea unor probleme tehnologice. Se arată că rezultatele stabilite teoretic pot folosi ca indicaţii în acest scop. Totuşi, în cele mai multe cazuri, trebuie cercetate, în cadrul unor detaliate studii de simulare dinamice, existenţa, stabilitatea şi proprietăţile caracteristice ale procesului de propagare a undelor.

MARQUARDT, W., Chem. -Ing.-Tech., 61, nr. 5, mai 1989, p. 362–377.

E.B.

Procedee de separare fizico-chimice în biotehnologie. Ca şi procedeele de producţie chimice, procedeele biotehnologice sînt formate din două părţi: partea de reacţie, în care rezultă produsele, şi partea de prelucrare, pentru obţinerea şi izolarea produselor dorite. În timp ce pentru procese chimice este de mult recunoscută influenţa separării şi prelucrării produselor asupra economicităţii întregului procedeu, însemnătatea separării produselor pentru procesele biotehnologiei este încă subestimată. Procesele biotehnologice sînt caracterizate prin faptul că obţinerea produselor se face cu ajutorul catalizatorilor biochimic, anume enzimelor. Reacţiile au loc în medii apoase, de obicei foarte diluate. Majoritatea produselor sînt foarte sensibile la influenţe exterioare, ca temperatura, valoarea *p*H-ului sau a altor substanţe. O mare dificultate prezintă faptul că trebuie separate substanţe asemănătoare din punct de vedere chimic, ceea ce necesită procedee de separare de înaltă selectivitate. De aceea, pe lîngă procedeele de separare fizico-chimice clasice (distilarea, pentru produse relativ stabile termic, extracţia lichid/lichid cu solvenţi organici, aplicată mai ales în producţia de antibiotice. sau extracţia cu gaze supracritice, aplicată în industria alimentară), sînt interesante şi unele procedee neconvenţionale, care nu au însemnătate în tehnologia chimică (procedee cromatografice – şi anume procedee de cromatografie de lichide în variantele ei: adsorbţie, cromatografia de gel, cu schimb ionic, cromatografia hidrofobă, cromatografia cu fază inversă şi cromatografia prin afinitate –, procedee cu membrană şi electroforeza). Sînt date unele indicaţii cu privire la alegerea justă a unui procedeu de separare pentru un scop urmărit.

ONKEN, U., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 5, mai 1989, p. 395–402.

E.B.

Influenţa aditivilor şi impurităţilor asupra proceselor de cristalizare. Cantităţi foarte mici de aditivi sau impurităţi în soluţia sau topitura unui compus cristalin pot cauza accentuate modificări ale proprietăţilor procesului de cristalizare sau ale produsului cristalin. Aceasta se referă nu numai la cinetica formării germenilor şi a creşterii, ci şi la mărimea, forma şi morfologia cristalelor, la gradul de aglomerare şi dispersare, la suprafaţa cristalelor şi la capacitatea de acceptare a unor ioni străini în reţeaua cristalină. Aditivii se adaugă în mod intenţionat în soluţie sau topitură, pe cînd impurităţile apar involuntar în mediul de cristalizare, fie odată cu materiile prime, fie în cursul procesului, de exemplu prin coroziune. Aditivii pot fi clasificaţi în general în aditivi croiţi după măsură (la care există o mare asemănare între structura aditivului şi elementele constitutive ale cristalului) şi aditivi multifuncţionali (care pot forma multe legături cu ionii, în special cationii, de la suprafaţa cristalelor). Dezvoltarea lor este puternic stimulată de tehnicile avansate ale analizei suprafeţelor şi de programele de computere pentru modelarea moleculară. Ionii metalici, prezenţi ca aditivi sau impurităţi, reprezintă o grupă aparte. Autorii descriu mecanismul după care funcţionează aditivii. În cazul aditivilor multifuncţionali se pune accent pe mecanismul influenţei polielectroliţilor, influenţa introducerii altor grupe funcţionale, modificarea formei cristalelor şi adsorbţia aditivilor. Ionii străini, chiar

sub formă de urme, pot perturba cinetica creşterii cristalelor sau pot fi incluşi în reţeaua cristalină. Includerea ionilor străini în reţeaua cristalină se poate face între ionii de reţea ai cristalului, prin coprecipitare, sau prin schimb de ioni cu ioni ai reţelei cristaline. În toate aceste cazuri rol important are afinitatea ionului străin pentru reţeaua-gazdă. Schimbul trebuie să fie posibil şi din punct de vedere steric. În timpul schimbului intervine o concurenţă pentru loc între ionul străin şi ionul-gazdă. Citul dintre raportul concentraţiilor de ion străin/ion-gazdă din cristal şi raportul concentraţiilor respective în soluţie este numit coeficient de repartiţie. Se discută includerea unor ioni străini în reţeaua cristalină a sulfatului de calciu (anhidrit) şi se face o comparaţie între reţeaua cristalină a sulfatului de cadmiu şi cea a sulfatului de calciu. Rezultatele obţinute şi descrise au folosit pentru dezvoltarea unui proces pentru optimizarea de acid fosforic, la care rezultă gips sărac în cadmiu şi acid fosforic sărac în cadmiu.

Van der LEEDEN, M., van ROSMALEN, G., de VREUGD, K. şi WITKAMP G., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 5, mai 1989, p. 385–395.

E.B.

Adsorbţia prin schimbarea presiunii pe site moleculare zeolitice – cîteva consideraţii cu privire la îmbogăţirea în O_2. Adsorbţia prin schimbarea presiunii (Pressure swing adsorbtion) este o interesantă şi actualmente larg răspîndită tehnologie de adsorbţie aplicată pentru separarea, respectiv îmbogăţirea, de gaze, cît şi pentru uscarea aerului. Spre deosebire de adsorbţia prin schimbarea temperaturii, la adsorbţia prin schimbarea presiunii se foloseşte numai o mică parte din capacitatea de adsorbţie disponibilă, adică între etapa de adsorbţie şi cea de desorbţie se produce numai un minor schimb de încărcare. Separarea adsorbtivă a componentelor principale din aer, cu scopul valorificării lor industriale, nu a fost posibilă fără dezvoltarea acestei tehnologii. Avantajele tehnologice ale procedeului pentru separarea oxigenului din aer sînt: modul de lucru autarctic şi complet automatizat, deservirea uşoară, flexibilitatea, securitatea, costurile reduse de instalare, necesarul redus de spaţiu şi economicitatea. Se deosebesc diferite variante ale procedeului de adsorbţie prin schimbarea presiunii: adsorbţia la presiune normală, respectiv suprapresiune, cu desorbţia la subpresiune (50–250 mbar); adsorbţia la suprapresiune (0,3–0,5 MPa) cu desorbţia la presiune normală. Cel mai bun zeolit, în ceea ce priveşte selectivitatea, capacitatea şi rezistenţa, s-a dovedit a fi tipul NaCaA. S-a constatat că îmbogăţirea în oxigen atinge un optim cînd zeolitul conţine circa 70% în greutate Ca^{2+}. Chiar în acest caz, proprietăţi specifice sitelor moleculare, cum sînt cristalinitatea, cinetica de adsorbţie şi desorbţie etc. pot avea rol, cauzînd rezultate diferite capacitativ. În R.D.G., unde de mai mult timp se lucrează la probleme referitoare la separarea N_2-O_2 cu zeoliţi, au fost dezvoltate tipuri de site moleculare şi instalaţii de adsorbţie prin schimbarea presiunii pe site moleculare la VEB Chemiekombinat Bitterfeld şi la VEB Komplette Chemieanlagen Dresden.

HARMS, U., HÄDICKE, U., SCHMIDT, P., HÖSE, W., MAASS, H.-J. şi KEINER, E., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 5, mai 1989, p. 183–186.

E.B.

Membrane din polimer în tehnologia separării de substanţe. În articol se prezintă activităţile de cercetare şi dezvoltare din Institutul pentru chimia polimerilor din cadrul Academiei de ştiinţe din R.D.G. cu privire la formarea şi caracterizarea unor membrane şi aplicaţiile acestora la separarea unor amestecuri, studiate la Politehnica din Köthen. După scurte consideraţii referitoare la formarea membranelor, sînt schiţate pe baza unor exemple, tipurile de polimeri folosiţi, membranele confecţionate din aceştia, cu caracterizarea lor morfologică şi caracteristicile specifice pentru separare. În cazul membranelor plane, fabricate după procedeul inversiunii de faze şi aplicate la procesele de separare microfiltrare, ultrafiltrare, osmoză inversă şi dializă, lucrările din Institutul pentru chimia polimerilor s-au concentrat asupra folosirii de celuloză şi derivaţi ai celulozei (carboximetilceluloză, 2,5-acetat de celuloză, membrane din celuloză purtătoare de sarcini), poliacrilonitril, policlorură de vinil şi simplecşi de polimer la confecţionarea membranelor. Lucrările în vederea dezvoltării unor membrane cu goluri s-au concentrat în acest institut asupra domeniului de aplicare dezintoxicarea sîngelui; au fost preferaţi drept polimeri: celuloza, poliacrilonitril şi policlorura de vinil. Aplicaţia privilegiată pentru procese de separare în fază fluidă a membranelor a condus la cunoştinţe noi referitoare la formarea membranelor, transportul de masă şi caracterizarea capacităţii de separare. Dezvoltarea membranelor şi aplicarea lor trebuie să fie considerate ca unitate în cercetare şi practică. Cercetările de inginerie chimică au condus la prezicerea unor parametri de capacitate şi de comportare în timp a modulelor din membrană, din care rezultă stimulări suplimentare cu referire la modificarea membranelor, îmbunătăţirea proprietăţilor de separare şi stabilitate mecanică. Aplicarea favorabilă a tehnologiei separării prin membrane va depinde şi în viitor de o colaborare coordonată între cercetarea membranelor, producţia de membrane, construcţia de aparate şi instalaţii şi cei care folosesc membranele.

PAUL. D., GRÖBE, V. şi RÖDICKER, H., Chem. Tech. (Leipzig), **14**, nr. 5, mai 1989, p. 187–192.

E.B.

Proiectarea unei instalaţii de ardere pentru reziduuri industriale. Dacă reziduurile industriale nu mai pot fi valorificate, ele sînt dezafectate prin ardere. În acest scop, la BASF AG, Ludwigshafen/Rh., R.F.G., funcţionează de peste 20 de ani instalaţii pentru arderea reziduurilor, după practic acelaşi procedeu. Arderea principală are loc într-un tambur rotativ, iar arderea totală şi tratamentul termic final se efectuează într-o cameră de ardere finală. Într-un cazan de răcire dispus în continuare se foloseşte energia termică a gazelor de ardere pentru obţinerea de abur. La cinci din instalaţiile de purificare a gazelor de ardere, desprăfuirea are loc cu ajutorul unui electrofiltru, iar la a şasea instalaţie se face o combinare de desprăfuire şi purificare a gazelor într-un spălător Venturi. Creşterea cantităţii de reziduuri, cauzată de o mărire a producţiei, a necesitat o proiectare a unei noi instalaţii de ardere a reziduurilor, cu o capacitate mai mare. În cadrul acestei proiectări a fost inclusă şi prevederea unei părţi de instalaţie pentru purificarea gazelor de ardere care să înlocuiască cea pentru desprăfuire din vechile instalaţii de ardere a reziduurilor. Pentru proiectarea acestei noi linii pentru arderea reziduurilor s-a ţinut seamă de dispoziţiile legale, cele legate de funcţionare şi cele legate de tehnologia arderii. De asemenea s-au avut în vedere cerinţele constructive. În timp ce dimensionarea tamburului rotativ s-a limitat în esenţă pe coeficienţi empirici, obţinuţi prin experienţă, pentru proiectarea camerii de ardere finală s-a recurs atît la cercetări experimentale pe model cît şi la modele numerice computerizate. Au fost considerate diferite variante constructive pentru camera de ardere, din care a reieşit avantajul unor camere de construcţie rotundă. Deosebită importanţă prezintă optimizarea arzătorului de reziduuri în lumina reducerii primare a emisiilor de NO_x. Sînt discutate posibilităţile pentru realizarea unei reduceri neto a emisiilor de NO_x cu circa 30%.

SEIFERT, H. HASBERG, W. şi DORN, I. H., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr 4, apr. 1989, p. 300–308.

E.B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Protecţia mediului înconjurător – o provocare permanentă. Inginerul chimist din industriile chimice, farmaceutice şi alimentare, cît şi cel din domeniile prelucrării cărbunilor, minereurilor şi lemnului, au trebuit să recurgă, în timpul deceniilor de dezvoltare vertiginoase a industriilor (1900–1980), la o întreagă paletă de metode (în special termice şi chimice) în vederea reducerii consumului de apă, apelînd în acest scop la dezvoltările înregistrate în domeniul ingineriei chimice şi cel al transportului de masă şi de căldură. În modul acesta au rezultat tehnologii pentru dezactivarea apelor reziduale, care pot fi integrate în procesul de producţie

pentru a se minimaliza pe această cale consumul de apă şi randamentul în ape reziduale (recircularea apelor de proces). Datorită economicităţii şi a concurenţei, majoritatea procedeelor productive sînt supuse unei permanente îmbunătăţiri. În afară de aceasta, prin introducerea microprocesoarelor în tehnologia controlului producţiei, actualmente se înregistrează o modernizare intensă a procedeelor de producţie de toate tipurile, care este legată de economia de materii prime şi de energie, conducînd în acest mod la o producţie mai avantajoasă din punct de vedere economic şi mai favorabilă pentru mediul înconjurător. După o privire de ansamblu asupra realizărilor înregistrate în această problemă, autorul descrie diferite posibilităţi pentru protecţia mediului înconjurător, integrate în procese, şi dă indicaţii cu privire la dezvoltări viitoare presupuse. Şase exemple, aplicate în practică, au folosit la ilustrarea discuţiilor.

ZLOKARNIK, M., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 5, mai 1989, p. 378–385.

E.B.

DIVERSE

Interacţiunea unor lichide anorganice şi organice de mare puritate cu poliolefinele. În deceniile din urmă s-au dezvoltat numeroase ramuri de fabricaţie (producţia de semiconductori, unele ramuri ale industriei medico-igienice şi de cosmetică) care ridică pretenţii speciale de puritate faţă de reactivii chimici şi materialele auxiliare utilizate în cursul tehnologiei. Dar dacă fabricaţia de semiconductori este sensibilă la contaminanţii metalici, la celelalte două ramuri, asigurarea sterilităţii este scopul urmărit. Rezistenţa poliolefinelor faţă de reactivii chimici este binecunoscută. Totuşi, în cazul unei interacţiuni prelungite, au loc modificări chimice şi fizice, care duc la deteriorarea proprietăţilor favorabile iniţiale. În cazul soluţiilor de acid clorhidric şi de amoniac, interacţiunile sînt de mică măsură, devenind însă importante la depozitarea solvenţilor organici de mare puritate. Dacă nu se cere respectarea condiţiilor de puritate impuse materialelor auxiliare utilizate în electronică, solvenţii organici examinaţi de autori, cu excepţia Freon TF-lui, se pot stoca în flacoane din materiale pe bază de poliolefine.

IRING, M., BARABAS, K., FÖLDES, E., TUDÖS, F. şi ODER, M. Magy, Kém. Folyoirat, **95**, nr. 2, febr. 1989, p. 66–72.

A.W.

Prin electrochimie la chimia fină. Electrochimia permite accesul la substanţe farmaceutic active complexe, agrochimicale sau chimicale fine. Totuşi, în afară de hidrogenare şi cîteva puţine alte reacţii, procesele sintetice elegante nu au reuşit să se impună în sinteza organică industrială. Fenomenul de cele mai multe ori temut, al dizolvării anodice face posibilă producerea unor acizi carboxilici interesanţi, a unor cetone sau carbinoli. Electrochimia permite legarea unor trepte complexe de sinteză şi micşorează preţul de cost. În solvenţi neapoşi, prin reducerea electrochimică se pot realiza noi legături carbon-carbon.

*** Chem. Ind., nr. 2, febr. 1989, p. 50–54.

A.W.

Cercetări comparative asupra oxidării acizilor graşi în legume, funcţie de tratamentul lor preliminar. Cercetări efectuate în laborator asupra fracţiunii de lipide din căpşuni şi cartofi au arătat că conţinutul în lipide se modifică în funcţie de vătămarea materialului vegetal. Aceste observaţii au constituit un imbold pentru extinderea cercetărilor de acest gen asupra unor sorturi de legume. Dacă legumele crude sînt omogenizate în soluţie apoasă, are loc, prin eliberarea de lipoxigenaze şi în urma unor procese autooxidative, oxidarea, respectiv disocierea mai cu seamă a acizilor nesaturaţi. Aceste procese se manifestă cel mai marcant printr-o micşorare a conţinutului total de acizi linolic şi linolenic. Dacă însă se mărunţesc în soluţie apoasă legume fierte în prealabil, reacţiile enzimatice de degradare sînt în mare măsură suprimate. În continuare au fost supuse cercetării zece feluri de legume (varză albă, conopidă, verzişoare, varză creaţă, gulii, morcovi, tomate, Cucurbita pepo, spanac, sfeclă roşie). S-a constatat că omogenizarea legumelor crucifere crude duce la o degradare în medie accentuată a acizilor linolic şi linolenic, modificarea cea mai mare fiind observată la varza albă.

SPREITZER, M., SCHMIDT, J. şi SPITELLER, G., Fat. Sci. Technol., **91**, nr. 3, mart. 1989, p. 108–113.

A.W.

Cercetări cu privire la optimizarea temperaturilor permise la suprafeţe ale unor structuri tehnice şi echipamente electrotehnice protejate contra exploziilor. Temperatura de aprindere, una din caracteristicele gazelor combustibile şi vaporilor combustibili, are deosebită importanţă pentru evaluarea protecţiei contra exploziilor a echipamentelor electrotehnice cît şi pentru folosirea acestora la locuri de muncă periclitate de explozii. Ca temperatura maximă la suprafaţă, respectiv temperatură limită, pentru echipamente electrotehnice protejate contra exploziilor a fost stabilită, prin standarde naţionale şi internaţionale, temperatura de aprindere T_s pentru gaze şi vapori. Această temperatură nu reprezintă un parametru absolut, ci depinde de metoda de evaluare şi de mai mulţi factori: mărimea moleculelor şi tipul de legături din combustibil; la amestecuri explozive – de energia de activare, entalpia de reacţie, compoziţia amestecului, temperatura, presiunea, curgerea şi convecţia, umiditatea, proporţia de gaz inert conţinut, conductibilitatea termică: în privinţa sursei de aprindere, influenţează repartizarea temperaturii, poziţia, mărimea, forma şi materialul suprafeţei. Pe baza procedeelor standardizate pentru determinări şi a cercetărilor experimentale efectuate pe suprafeţe fierbinţi de diferite forme şi poziţii şi din diverse materiale, a fost cercetată transmisibilitatea temperaturii de aprindere pe structuri tehnice. Au rezultat temperaturi de aprindere superioare temperaturilor de aprindere T_s stabilite prin metodele standardizate de determinare. Se face o propunere pentru traducerea rezultatelor obţinute, respectiv pentru mărirea temperaturilor-limită (temperaturilor de la suprafeţe) în cazul echipamentelor electrotehnice şi a altor structuri tehnice protejate contra explozilor.

BÜTTNER, S. şi LINDSTRÖM, H.-J., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 4, apr. 1989, p. 153–156.

E.B.

Un nou agent termic Duboterm. S-a experimentat influenţa unor substanţe termic stabile cu acţiune de antioxidanţi asupra proprietăţilor şi comportării agentului termic Duboterm – un amestec de dialchilbenzeni cu alchil C_{10}–C_{13} şi difenilalcani, care conţine şi cantităţi mici de mono- şi trialchilbenzeni, derivaţi ai tetralinei şi indanului. Ca aditivi s-au încercat difenilamina, 2,6-di-*terţ*-butil-4-metilfenolul, N-fenil-N'-izopropil-*p*-fenilendiamina, un amestec de cumilfenoli şi benzilmetilfenoli. Agentul termic aditivat conform rezultatelor obţinute a fost experimentat în tehnologia de sinteză a alchilarilsulfonaţilor; agentul a avut temperatura de solidificare de cel mul –35°C, temperatura de inflamabilitate de cel puţin 350°C şi a putut fi aplicat în condiţii de securitate în sisteme închise la temperaturi de 300–305°C. Durata de folosire a produsului aditivat a fost de cinci ori mai lungă în comparaţie cu Dubotermul fără aditivi, şi anume de şase luni.

MACHO, V. şi LAZĂR, L., Chem. Prům. **39**, nr. 3, mart. 1989, p. 144–146.

T.A.

Studiul proprietăţilor amestecurilor polipropilenă – elastomer cu umplutură. În urma studiului experimental privind influenţa materialelor de umplutură – calcar fin dispersat sau talc – asupra principalelor proprietăţi mecanice ale materialelor compozite polipropilenă—elastomer, s-au tras următoarele concluzii: Creşterea modulului de elasticitate la folosirea talcului este mai mare, iar scăderea limitei de curgere este mai mică decît la folosirea calcarului. Influenţa modificării cu cauciuc şi material de umplutură asupra modulului de elasticitate şi a limitei de cugere este aproape independentă de natura componentului mineral. Materialele compozite cu calcar au rezilienţa mai bună decît cele cu talc şi creşterea acesteia la modificare cu cauciuc este mai mare. Caracterul deteriorărilor mecanice depinde de asemenea de materialul

de umplutură mineral; astfel, deteriorarea suprafeței prin zgîriere este mai puțin însemnată în cazul talcului.

KUCERA, J. și LEDNICKY, F., Plasty a Kaucuk, **26**, nr. 4, apr. 1989, p. 97–102.

T.A.

Umectare și extindere, drept criterii de selecționare a uleiurilor cosmetice. Se explică noțiunile de umectare și extindere și se discută importanța lor pentru alegerea unor noi componente uleioase cu uz cosmetic. Drept rezultat al utilizării consecvente a conceptului de umectare la noi esteri de ceară lichizi, potențial indicați, s-a putut elabora un nou component uleios, 2-etilhexil-2-etilhexanatul, (Dragoxat EH) avînd excelente proprietăți de umectarea a pielei.

BRUNKE, E. J. și KÖSTER, F.-H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, nr.2, 2 febr. 1989, p. 45–47.

A.W.

Obținerea și utilizarea cosmetico-dermatologică a extractului de drojdie de bere. Prin extracție cu CO_2 sau N_2O lichid sau supracritic, din drojdia de bere uscată se pot obține componente grase conținînd o proporție ridicată de acizi grași nesaturați și nesaponificabile. Grăsimea de drojdie, toxicologic inofensivă, se pretează mai cu seamă la tratarea pielei uscate, prezentînd mîncărime, așa cum se întîlnește și la dermatita atopică. Întrucît la această stare a pielei tranziția de la cosmetică la medicină este estompată, grăsimea de drojdie reprezintă o variantă nouă, extrem de interesantă pentru ambele domenii de utilizare.

MOTITSCHKE, L., TRONNIER, H., GÖRING, ST. și EWALD, B. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, nr. 2, 2 febr. 1989, p. 33–36.

A.W.

O nouă materie primă cosmetică pe bază de ceară de albine naturală. Se arată că, pornind de la materia primă naturală, ceara de albine, s-au elaborat înlocuitori și derivați care au fost comercializați. Este prezentat un derivat de ceară de albine cu proprietăți noi, oferindu-se și interpretarea teoretică corespunzătoare. Se arată de asemenea proprietățile și avantajele acestei noi materii prime și anume: (a) regulator de consistență stabilizator de emulsie; (b) agent de gelatinizare a uleiului; (c) auxiliar dispersant pentru pigmenți și alți aditivi insolubili. Prin exemple de utilizare și curbe de curgere se ilustrează îmbunătățirea comportării reologice și a stabilității unor produse cosmetice în urma introducerii acestui derivat.

PETERS RIT, A. W. și SPRENGER, J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, nr. 2, 2 febr. 1989, p. 47–52.

A.W.

Posibilitățile și limitele actuale ale producției indigene de pesticide în R.S.C. Analiza situației privind necesarul și producția de pesticide în R.S.C., efectuată în prima jumătate a anului 1988, a arătat că, pînă în anul 1990, producția proprie și colaborarea în cadrul CAER nu asigură necesarul țării de mijloace chimice de protecția plantelor, ceea ce implică în continuare cheltuieli în valută pentru importul acestor produse. Se caracterizează aspectele principale ale producției și utilizării pesticidelor în R.S.C. începînd cu cercetare și pînă la aplicare practică în agricultură. Potențialul industriei cehoslovace în acest domeniu se discută din punctele de vedere ale volumului pieții, mecanismului de formare a prețurilor, capacității de cercetare etc. Ca baza rezolvării acestei probleme se propune organizarea utilizării unor intermediari comuni pentru un sortiment mai larg de produse chimice.

BESTOVA, J., Chem. Prům. 39, nr. 3, mart. 1989, p. 126–129.

T.A.

Noi perspective oferite de liposomi. Liposomii sînt preparați prin metoda în fază inversă, de SZOKA, modificată pentru obținerea unei populații omogene fără a se recurge la o etapă ulterioară de extrudere printr-o membrană de policarbonat. Aceștia se compun din fosfatidilcolină de soia și colesterol, în proporții molare de 7 : 2. S-a aplicat utilizarea liposomilor în cazul adenozintrifosfatului pentru a întîrzia degradarea acestuia, în organism, urmărind efectul pe subiecți biologici, în vivo. Dozarea fosfolipidelor s-a realizat prin metodă enzimatică, Takayama, iar examinarea liposomilor prin microscopie electronică s-a efectuat după colorarea negativă cu fosfomolibdat de sodiu 2%, la *p*H 7,4. Efectul benefic exercitat de liposomii de adenozintrifosfat se explică, în mare parte, prin rolul exercitat de liposomi de rezervor al respectivei substanțe active în circulația generală.

DELATÈRE, J., LAHAM, A., CLAPERON, N., CHAPAT, S., COUVREUR, P., PUISIEUX T. și ROSSIGNOL, P., S.T.P. Pharma, **5**, nr. 2, febr. 1989, p. 103–105.

M.M.

REVISTA DE CHIMIE

Nelia Mihăilă, (redactor șef) Antoniu Victoria, (secretar principal de redacție), Magdalena Georgescu (redactor de rubrică)

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 București, CP 12—202, telefon 13.25.90, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.Ch.P. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15.68.99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, București, Calea Griviței nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Șerban Vodă — 133, București

Index 44304

Every woman is special, but she will always want a little something to keep her that way, or maybe improve her looks. We can help you with that "little something".

GEROVITAL[R] — contains natural active principles for effective cell revitalization

PELL-AMAR[R] — based on sapropelic mud extracts

BELLATRIX[R] — rich in active principles from plant extracts

ACANTHA[R] — based on natural honey substances

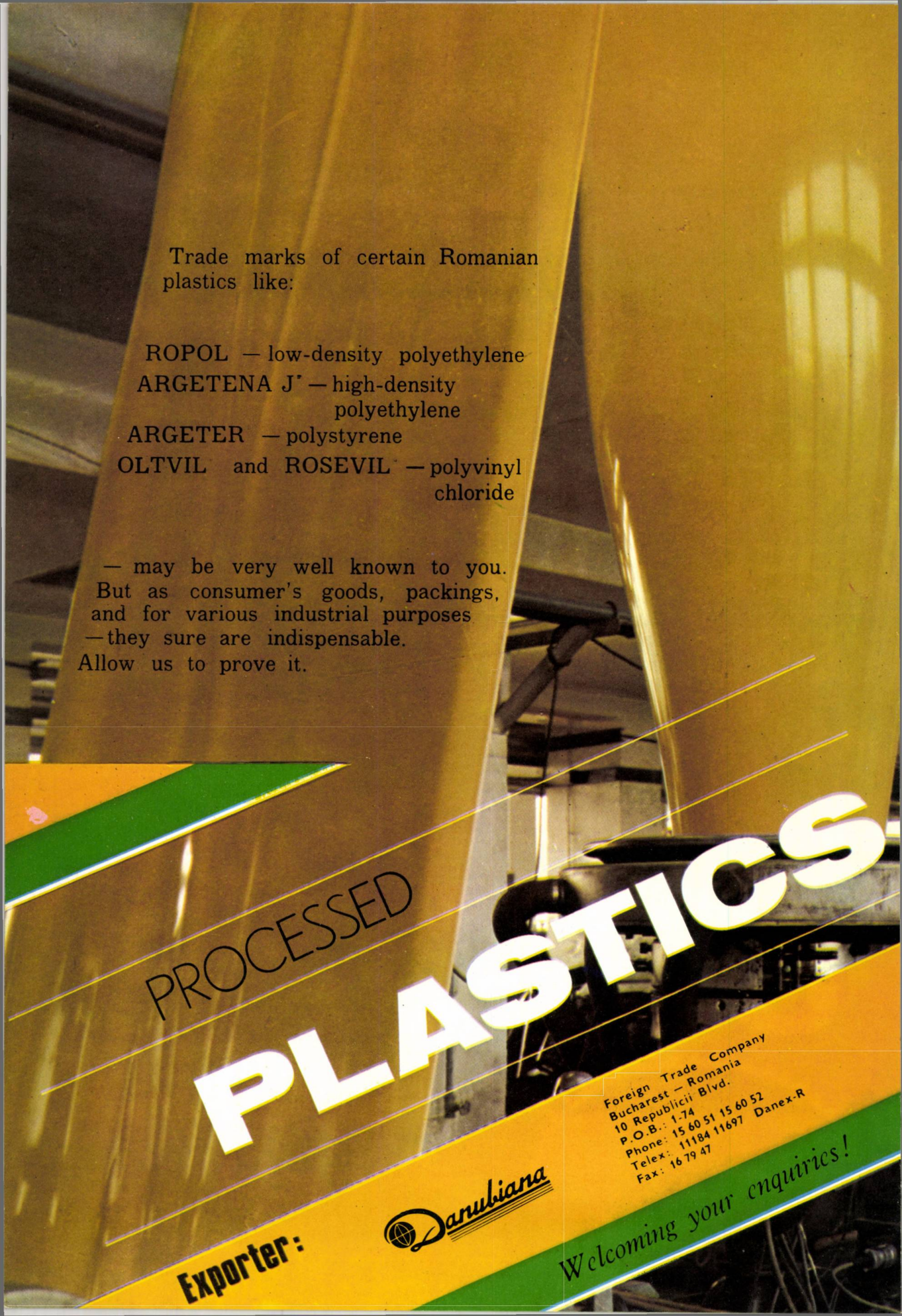
Whatever their presentation (emulsion, lotion, tonic, cream, cleasing milk, etc), whatever your type of skin — choose and they will not fail you !

ORIGINAL COSMETIC LINES

— for beauty care and special treatments —

The exporter, welcoming your enquiries, is:

CHIMICA Foreign Trade Company, Bucharest — Romania • 202A Splaiul Independenței • POB 3915 • Fax 81 76 45 • Telephone 81 75 95 • Telex 11489, 10073 Chico-R



Trade marks of certain Romanian plastics like:

ROPOL — low-density polyethylene
ARGETENA J' — high-density polyethylene
ARGETER — polystyrene
OLTVIL and ROSEVIL — polyvinyl chloride

— may be very well known to you. But as consumer's goods, packings, and for various industrial purposes — they sure are indispensable. Allow us to prove it.

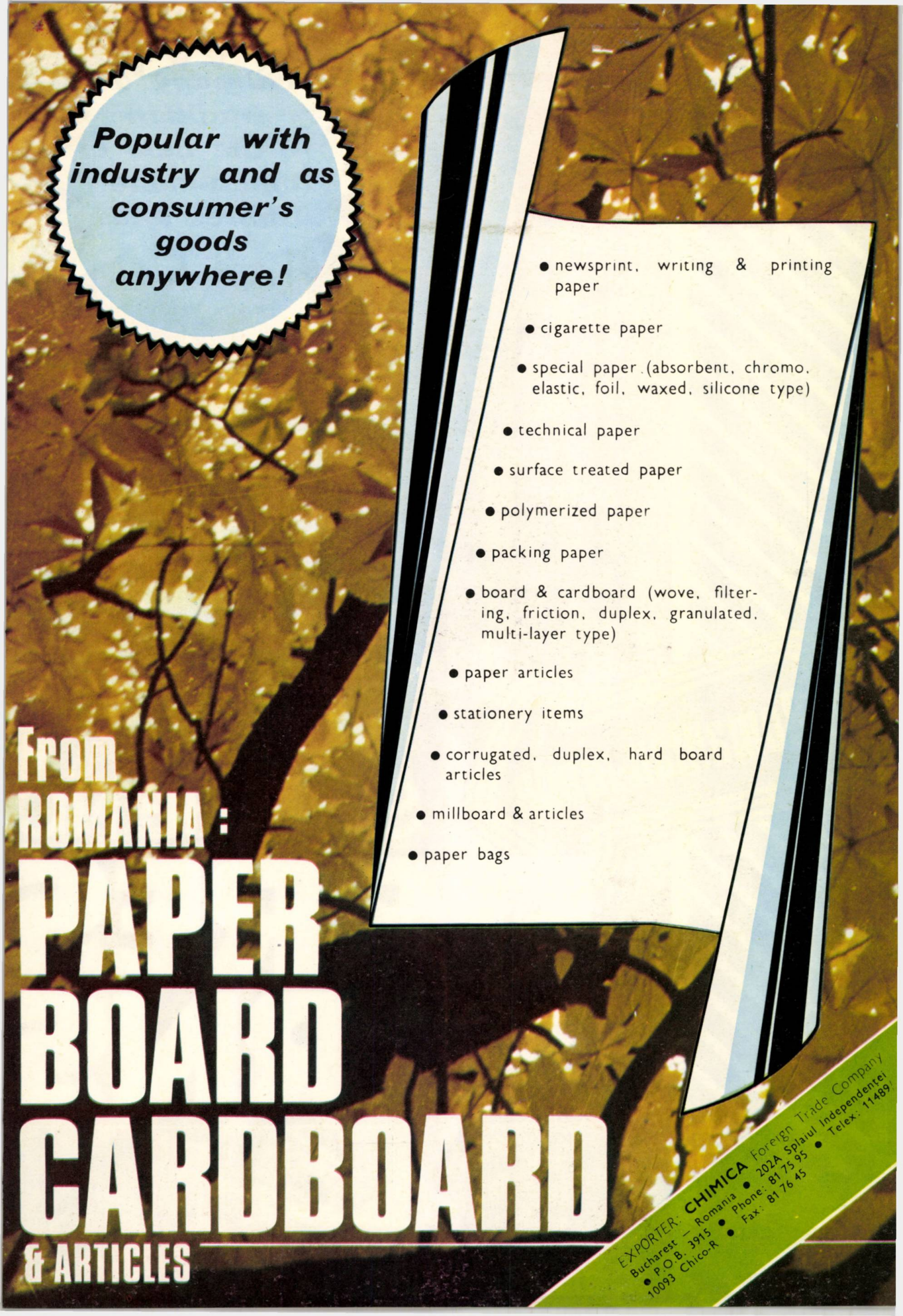
PROCESSED

PLASTICS

Foreign Trade Company
Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1-74
Phone: 15 60 51 15 60 52
Telex: 11184 11697 Danex-R
Fax: 16 79 47

Exporter: Danubiana

Welcoming your enquiries!


Popular with industry and as consumer's goods anywhere!
From ROMANIA:
PAPER
BOARD
CARDBOARD
& ARTICLES
• newsprint, writing & printing paper
• cigarette paper
• special paper (absorbent, chromo, elastic, foil, waxed, silicone type)
• technical paper
• surface treated paper
• polymerized paper
• packing paper
• board & cardboard (wove, filtering, friction, duplex, granulated, multi-layer type)
• paper articles
• stationery items
• corrugated, duplex, hard board articles
• millboard & articles
• paper bags
EXPORTER: CHIMICA Foreign Trade Company
Bucharest — Romania • 202A Splaiul Independentei
• P.O.B. 3915 • Phone: 81 75 95 • Telex: 11489
10093 Chico-R • Fax: 81 76 45

Romanian-made

SYNTHETIC FIBRES & YARNS

for export: **DANUBIANA** Foreign Trade Company
Bucharest – Romania • 10 Republicii Blvd. • P.O.B.: 1-74
• Telephone: 15 60 51 15 60 52 • Telex: 11184 11697 Danex-R
• Fax: 16 79 47

Danubiana

ROMANIAN DETERGENTS

— products of a developing branch of the domestic chemical industry —

Wash your laundry spotless clean!

Our detergents, in a large assortment, meet various household necessities:

- pre-washing detergents
- controlled foaming detergents for automatic washing machines
- detergents for vat washing machines
- detergents for fine underwear washing
- multipurpose detergents

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 CHICO-R
Fax: 81 76 45

VARNISH
LAQUER
PAINT

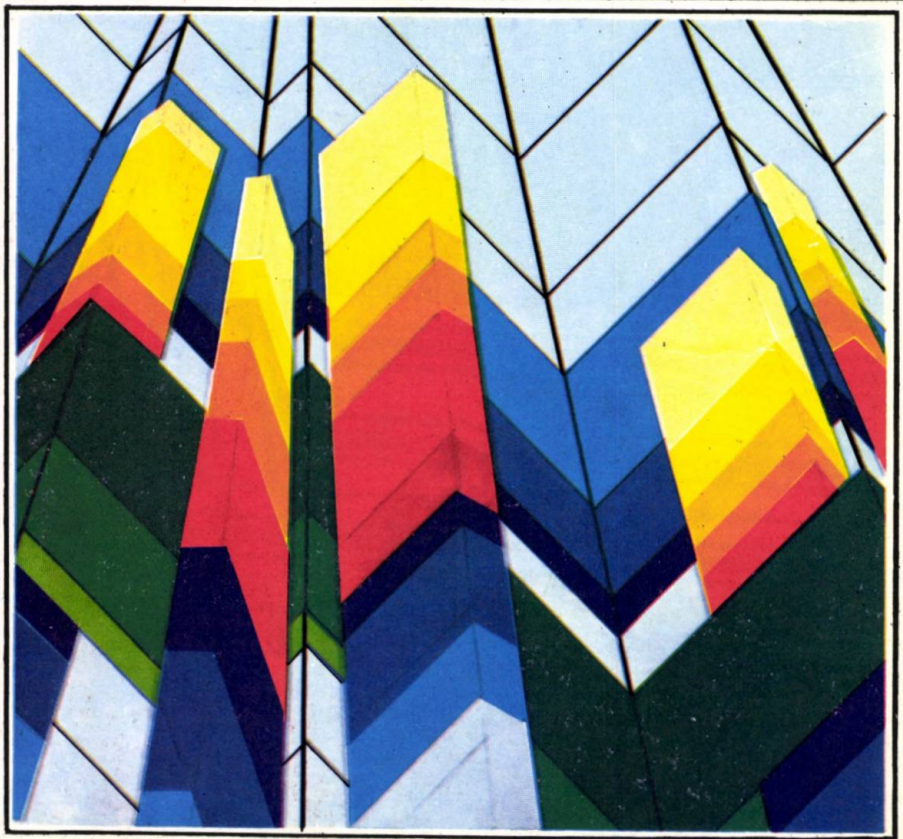
equals showy, enduring, fast results

for anticorrosive protection, waterproof resistance, finishing, polishing of metal, wood or other surfaces.

A wide range in many colours: paint
lacquer
varnish
enamel
filler
primer

Air or stove-drying products for industry, construction, household road-marking – manufactured by the Romanian chemistry.

Exporter: CHIMICA Foreign Trade Company
Bucharest – Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 Chico-R
Fax: 81 76 45



Chimica

- Organic chemicals
- Plant protection chemicals
- Synthetic rubber
- Processed plastics
- Polymers and plastics
- Carbon black
- Technical rubber items
- Synthetic fibres and yarns
- Catalysts
- Chemical reagents

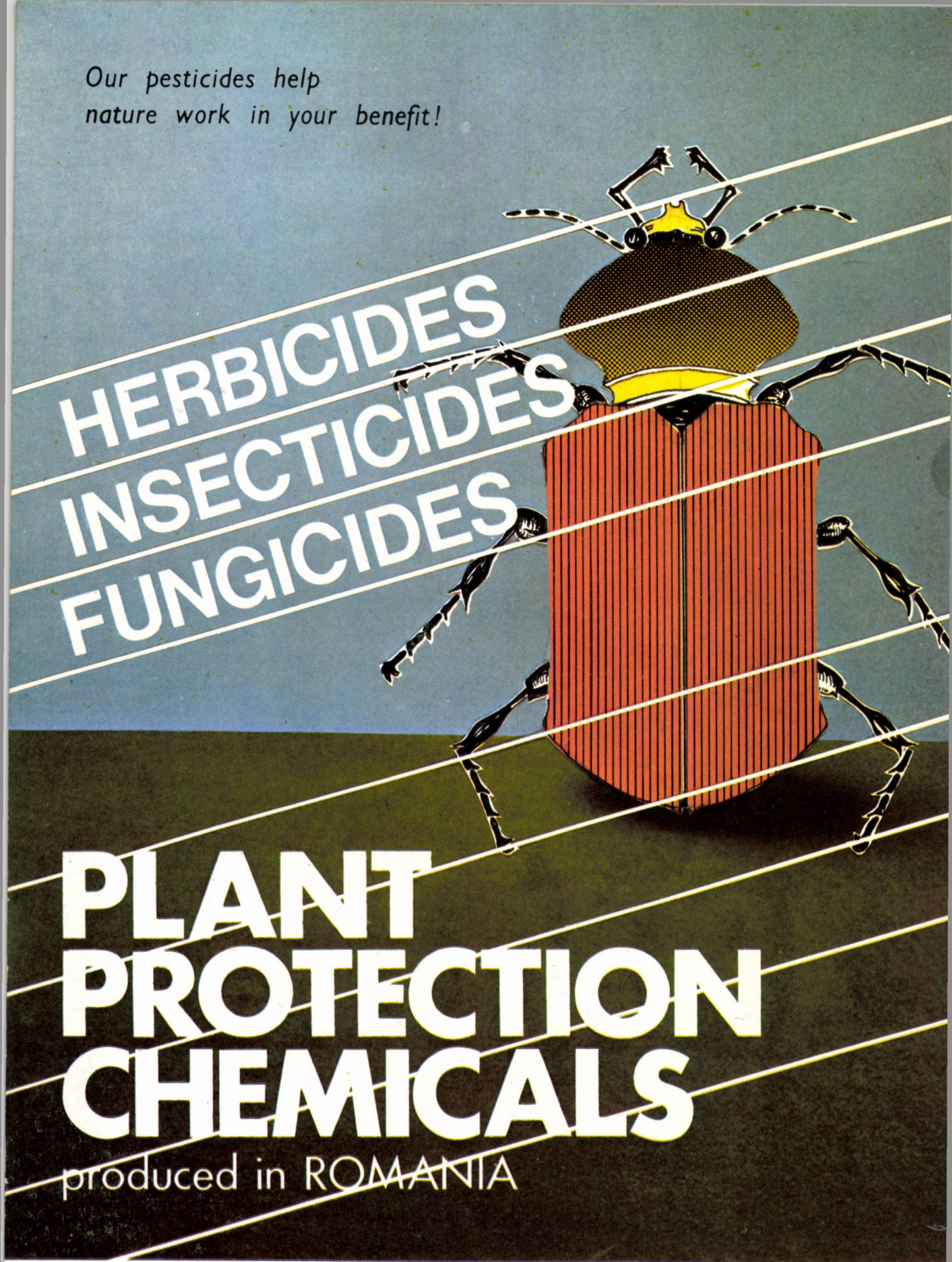
EXPORTER:

Foreign Trade Company

Danubiana

Bucharest – Romania • 10 Republicii Blvd. • POB: 1–74 • Telex: 11184/11697 Danex-R
• Phone: 15 60 51/15 60 52 • Fax: 16 79 47

Our pesticides help nature work in your benefit!



PLANT PROTECTION CHEMICALS

produced in ROMANIA

THE EXPORTER — AT YOUR SERVICE —

Danubiana
Foreign Trade Comp.

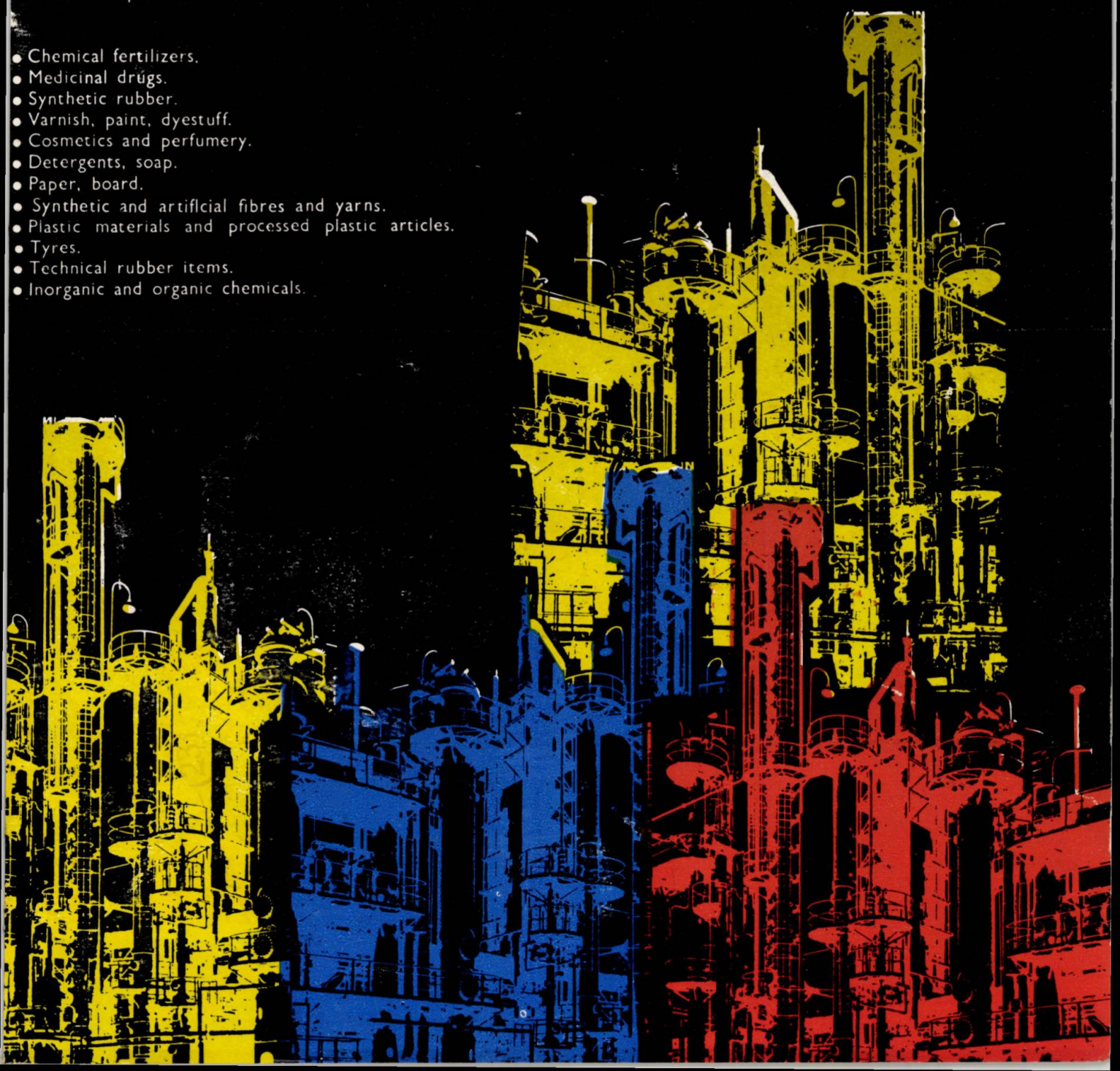
Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1—74
Telephone: 15 60 51/15 60 52
Telex: 11184/11697 Danex-R
Fax: 16 79 47

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 100 markets world-wide!

– 20 per cent of the overall national industrial output.
– 25 per cent of the country's exports.
– Development, diversification, modernization.
– Superior rendering valuable of raw materials.
– Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA – Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and artiflcial fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world-wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**.

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52. ● Telex: 11184/11697 Danex-R

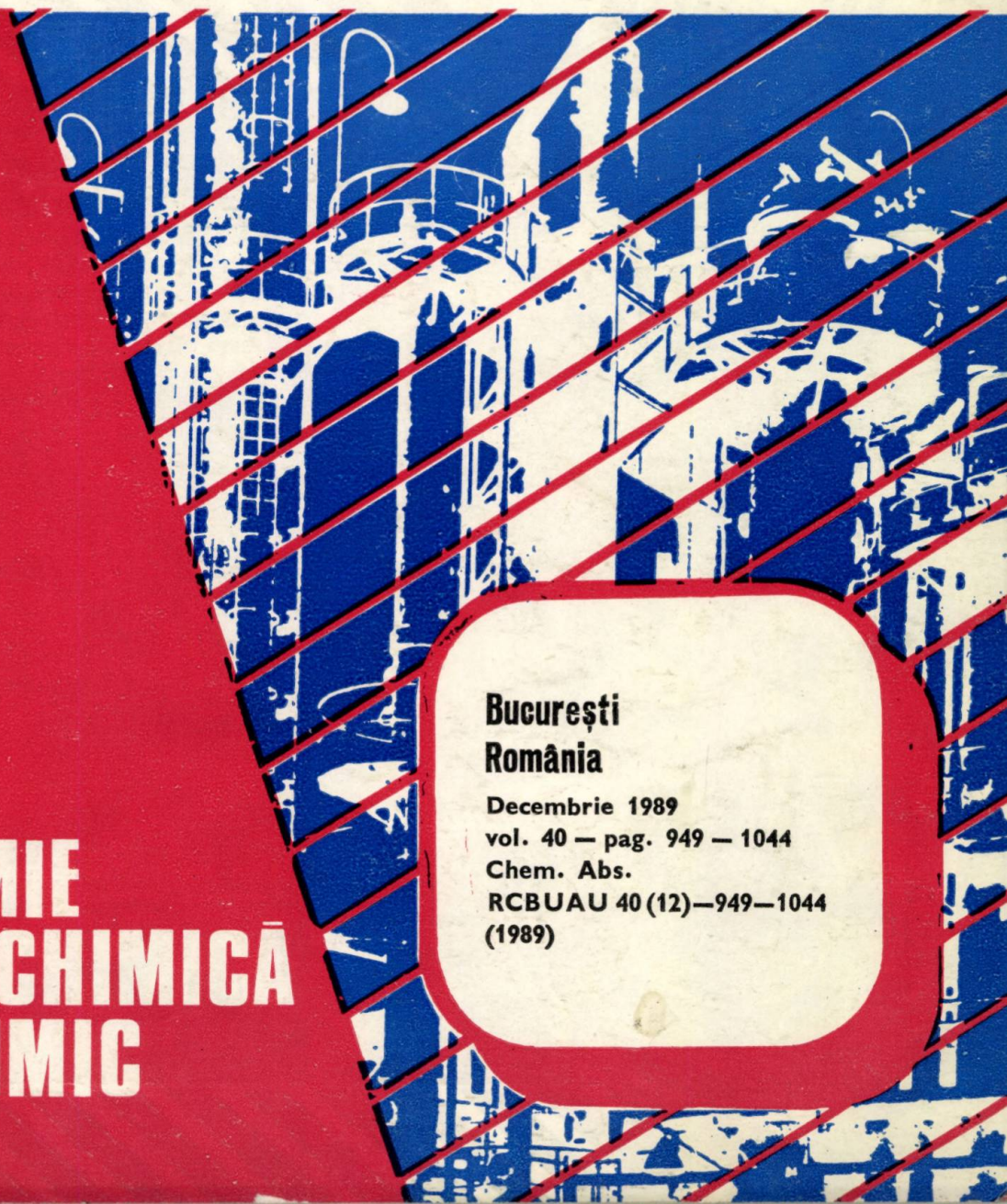
12 .89

REVISTA DE CHIMIE

E 1446

REFERÁLVA

R 1990 -02- 06



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

București
România
Decembrie 1989
vol. 40 — pag. 949 — 1044
Chem. Abs.
RCBUAU 40 (12)—949—1044
(1989)

Our "family" is large; we have friends everywhere — but this is only natural because one never can do without us!

TECHNICAL RUBBER ARTICLES

from ROMANIA

Industry · Agriculture · Cars

car items ● profiled & pressed gaskets, joints & joint packings, O-rings, sleeves, fittings, pipes, tubes, slabs ● technical sheets & plates ● automobile floor-mats ● low-, medium & high-pressure hoses ● cone & drive belts ● conveyer belts ● and others of the "family"

Not only common sense teaches us small things may solve big problems — technical rubber articles do, too!

For info please address to:

Danubiana

DANUBIANA Foreign Trade Company
Bucharest-Romania ● 10 Republicii Blvd. ● Phone: 15 60 51/15 60 52
● Telex: 11184/11697 Danex-R ● P.O.B.: 1—74 ● Fax: 167947

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

decembrie 1989
vol. 40, pag. 945 — 1036
Chem. Abs:
RCBUAU 40 (12) 945 — 1036
(1989)

12

S. DRĂGAN, D. CSERGÖ şi G. STOICA

Polielectroliţi cationici. VIII. Sinteza polimerilor solubili în apă prin polimerizarea condensativă a epiclorhidrinei cu polietilenpoliamine 949

G. POP, I. IOSIF, M. BOZEŞANU, N. I. IONESCU şi G. MUSCA

Influenţa adaosurilor de benzen sau toluen asupra conversiei catalitice a metanolului 955

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, V. ASANDULUI şi A. SAUCIUC

Reologia lichidelor de biosinteză a antibioticelor 958

N. VOICULESCU

Mecanismul obţinerii organohalogenosilanilor prin sinteză directă. I. Starea activă a catalizatorului 962

V. IOVIŢĂ, S. ŞERBAN, R. MĂNĂILĂ, L. NISTOR, M. VELTER-ŞTEFĂNESCU şi V. TEODORESCU

Stabilizarea TiO_2 la forma cristalină anatas, din sistemul $TiO_2-V_2O_5$ folosit drept catalizator în oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică 966

L. STOICA

Separarea recuperativă prin flotaţie a Cu (II) din soluţii apoase diluate cu colector anionic 970

D. RUSU

Sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente utilizînd metode din domeniul inteligenţei artificiale. I. Sinteza sistemelor de coloane de distilare utilizînd metode de căutare neinformată 977

V. DUMITRU, P. VASILESCU şi D. BĂDICA

Simularea reactorului tubular de cracare a gazului metan cu vapori de apă 983

S. BÎLDEA şi G. BOZGA

Simularea proceselor gaz—solid necatalitice. Analiza modelului granulă — microparticulă 989

E. M. PICĂ

Funcţia de temperatură a senzorului amperometric cu membrană pentru oxigen 997

M. ANTON, F. PUSKAS, C. ROMAN, N. PRODAN, C. POPESCU şi E. CORDOŞ

Senzori semiconductori de gaze. III. Senzor şi aparat pentru detecţia CO din aer 1000

I. TĂNASE, I. IONECI şi V. DUMITRESCU

Determinarea ionului clor din materiale de uz nuclear prin metoda tiocianatului de mercur 1004

G. IJAC, G. CEPOIU şi V. MUNCACIU

Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare a sistemelor de acţionări electrice pentru procese tehnologice continue, la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare. I 1008

SCURTE COMUNICĂRI

R. Z. TUDOSE şi F. R. MUSTAŢĂ

Curgerea în filme subţiri a soluţiilor concentrate de polietilenoxid 4000. I. Zona de intrare 1015

M. SARAMET, C. IONESCU şi G. POPA

Stabilirea vitezei minime şi optime a gazului pentru instalaţii de transport pneumatic funcţionînd în fază diluată 1016

Biotehnologie 1026 • **Brevete** 961, 969, 976, 996, 1014, 1017, • **Documentare** 1028 • **Noutăţi pe meridiane** 1018 • **Recenzii** 982

CONTENTS

S. DRĂGAN, D. CSERGÖ, G. STOICA

Cation Polyelectrolytes. VIII. Aspects of the Synthesis of Water Soluble Polymers by Condensating Polymerization of Epichlorhydrin with Polyethylenepolyamine 949

G. POP, I. IOSIF, M. BOZEŞANU, N. I. IONESCU, G. MUSCA

Influence of Benzene and Toluene Additions on the Catalytic Conversion of Methanol 955

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, V. ASANDULUI, A. SAUCIUC

Aspects Regarding the Rheology of Liquids from Antibiotics Biosynthesis 958

N. VOICULESCU

Mechanism of Organohalogenesilanes Obtaining by Direct Synthesis. I. Active State of the Catalyst 962

V. N. IOVIŢĂ, S. ŞERBAN, R. MĂNĂILĂ, L. NISTOR, M. VELTER ŞTEFĂNESCU, S. V. TEODORESCU

TiO_2 Stabilization in Anatase Crystalline Form from TiO_2—V_2O_5 System Used as a Catalyst in O-xylene Oxidation to Phthalic Anhydride 966

L. STOICA

Cu (II) Recoverable Separation with Anion Collector from Diluted Aqueous Solutions by Flotation 970

D. RUSU

Synthesis of Distillation Column System for Multicomponent Mixtures Separation Using Methods of Artificial Intelligence. I. Synthesis of Distillation Column Systems by Searching Methods 977

V. DUMITRU, P. VASILESCU D. BĂDICA

Simulation of Tubular Reactor for Methane Cracking with Water Vapours 983

S. BÎLDEA, G. BOZGA

Simulation of Non-catalytical Gas-Solid Processes. Analysis of Particle-Pellet Model 989

E. M. PICĂ

Temperature Function of Membrane Ammetric Sensor for Oxygen 997

M. ANTON, F. PUSKAS, C. ROMAN, N. PRODAN, C. I. POPESCU, E. CORDOŞ

Gas Semiconductive Sensors. III. Sensor and Device for CO Detection in Air 1000

I. TĂNASE, I. IONECI, V. DUMITRESCU

Determination of Chlorine Ion in Nuclear Materials by Mercury Thiocyanate Method 1004

G. IJAC. G. CEPOIU, V. MUNCACIU

Possibilities of Improving the Operating Stability of the Electric Drive Systems for Continuous Processes at Short Disturbances of the Supply Voltage. 1008

R. Z. TUDOSE, F. R. MUSTAŢĂ

Thin Film Flow of Polyethyleneoxide 4000 Concentrated Solutions. I. Admission Area 1015

M. SARAMET, C. IONESCU, G. POPA

Setting of Minimum Optimum Gas Rate for the Pneumatic Conveyer Operating in Diluted Phase 1016

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

С. ДРЭГАН, Д. ЧЕРГЁ, Г. СТОЙКА

Катионные полиэлектролиты. VIII. Аспекты синтеза водорастворимых полимеров конденсационной полимеризацией эпихлоргидрина с полиэтилен-полиаминами 949

Г. ПОП, И. ИОСИФ, М. БОЗЕШАНУ, Н. И. ИОНЕСКУ, Г. МУСКА

Влияние добавок бензола или толуола на каталитическую конверсию метанола 955

М. ГАВРИЛЕСКУ, Р. РОМАН, В. АСАНДУЛУИ, А. САУЧУК

Аспекты реологии жидкостей при биосинтезе антибиотиков 958

Н. ВОЙКУЛЕСКУ

Механизм получения органогалогенсиланов прямым синтезом. I. Активное состояние катализатора 962

В. Н. ИОВИЦЭ, С. ШЕРБАН, Р. МЭНЭИЛЭ, Л. НИСТОР, М. ВЕЛТЕР ШТЕФЭНЕСКУ, В. ТЕОДОРЕСКУ

Стабилизация TiO_2 в кристаллической форме анатаз, в системе TiO_2—V_2O_5 используемой как катализатор при окисления о-ксилола до фталевого ангидрида 966

Л. СТОЙКА

Рекуперативное выделение Cu (II) при помощи флотации, из разбавленных водных растворов с использованием анионного коллектора 970

Д. РУСУ

Синтез систем перегонных колонн для разделения многокомпонентных смесей с использованием методов из области искусственной интеллигентности. I. 977

В. ДУМИТРУ, П. ВАСИЛЕСКУ, Д. БЭДИКА

Синтез систем перегонных колонн с использованием методов поиска стические правила 983

С. БЫЛДЯ, Г. БОЗГА

Симулирование трубчатого реактора крекинга природного газа с водяным паром. 989

Е. М. ПИКЭ

Симулирование некаталитических процессов газ-твёрдое тело. Анализ модели гранула-микрочастица Температурная функция амперометрического сенсора для кислорода, с мембраной 997

М. АНТОН, Ф. ПУШКАШ, К. РОМАН, Н. ПРОДАН, К. Н. ПОПЕСКУ, Е. КОРДОШ

Полупроводниковые сенсоры для газов. III. Сенсор и аппарат для детекции CO в воздухе 1000

И. ТЭНАСЕ, И. ИОНЕЧЬ, В. ДУМИТРЕСКУ

Определение иона хлора в материалах применяемых в ядерной технике, методом с тиоцианатом ртути 1004

Г. ИЖАК, Г. ЧЕПОЮ, В. МУНКАЧУ

Возможности улучшения стабильности работы систем электрического задействования для непрерывных технологических процессов при кватковременных нарушениях питающдго напряжения. I 1008

Р. З. ТУДОСЕ, Ф. Р· МУСТАЦЭ

Течение в тонких плёнках концентрированных растворов полиэтиленоксида 4000. I. Зона входа 1015

М. САРАМЕТ, К. ИОНЕСКУ, Г. ПОПА

Установление минимальной и оптимальной скорости газа для установки пневматнческого транспорта, работающей в разбавленной фазе 1016

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşt, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

1990 MAR 2 6

INHALT

S. DRĂGAN, D. CSERGÖ, G. STOICA

Kationische Polyelektrolyte. VIII. Synthese der wasserlöslichen Polymere durch Kondensations-polymerisation von Epichlorhydrin mit Polyethylenpolyaminen 949

G. POP, I. IOSIF, M. BOZEŞANU, N. I. IONESCU, G. MUSCA

Einfluss der Benzol- oder Toluolzusätze auf die katalytische Umsetzung von Methanol 955

M. GAVRILESCU, R. ROMAN, V. ASANDULUI, A. SAUCIUC

Betrachtungen über die Rheologie der Biosyntheseflüssigkeiten der Antibiotika 958

N. VOICULESCU

Herstellungsmechanismus der Organhalogensilane über direkte Synthese. I. Der aktive Zustand des Katalysators 962

V. IOVIŢĂ, S. ŞERBAN, R. MĂNĂILĂ, L. NISTOR, M. VELTER-ŞTEFĂNESCU, V. TEODORESCU

Stabilisierung von TiO_2 in kristalliner Form Anatas im System $TiO_2-V_2O_5$ mit Anwendung als Katalysator in der Oxydation von o-Xylol zu Phtalanhydrid 966

L. STOICA

Rückgewinnung von Cu (II) aus verdünnten wässerigen Lösungen durch Flotationstrennung mit einem anionischen Sammler 970

D. RUSU

Synthese der Systeme der Destillationskolonnen zur Trennung der Mehrkomponentengemische unter Anwendung der Methoden aus dem Bereich der künstlichen Intelligenz. I. Synthese der Destillationskolonnen mit Hilfe der euristischen Suchmethode — Anwendung der euristischen Regeln 977

V. DUMITRU, P. VASILESCU, D. BĂDICA

Simulation des Rohrreaktors zur Spaltung von Methangas mit Wasserdampf 983

S. BÎLDEA, G. BOZGA

Simulation der nicht katalytischen Prozesse Gas-Feststoff. Analyse des Modells Granule-Mikropartikel 989

E. M. PICĂ

Temperaturabhängigkeit von Membranampermeterfühler für Sauerstoff 997

M. ANTON, F. PUSKAS, C. ROMAN, N. PRODAN, C I. POPESCU, E. CORDOŞ

Halbleitende Fühler für Gase. III. Fühler und Gerät zur Detektion von CO aus der Luft 1000

I. TĂNASE, I. IONECI, V. DUMITRESCU

Bestimmung des Chlorions aus den im Kernbereich verwendeten Stoffen durch Quecksilberthyocyanatmethode 1004

G, IJAC, G. CEPOIU, V, MUNCACIU

Verbesserungsmöglichkeiten der Betriebsstabilität der Systeme der elektrischen Antriebe für kontinuierliche technische Verfahren bei kurzzeitigen Schwankungen der Netzspannung. I 1008

R. Z. TUDOSE, F. R. MUSTAŢĂ

Dünnfilmströmung der konzentrierten 4000-Polyethylenoxidlösungen. I. Die Eintrittszone 1015

M. SARAMET, C. IONESCU, C. POPA

Festlegung der minimalen und optimalen Gasgeschwindigkeit für die pneumatischen Förderanlagen mit Betrieb in verdünnter Phase 1016

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România

SOMMAIRE

S. DRĂGAN, D. CSERGÖ, G. STOICA

Polyélectrolythes cationiques. VIII. Synthèse des polymères solubles en eau par la polymérisation condensative de l'épichorhydrine à polyéthylènepolyamines 4

G POP, I. IOSIF, M. BOZEŞANU, N. I. IONESCU, G. MUSCA

Influence des additions de benzène ou toluen sur la conversion catalytique du méthanol 955

M GAVRILESCU, R. ROMAN, V. ASANDULUI, A. SAUCIUC

Aspects concernant la rhéologie des liquides de biosynthèse des antibiotiques 958

N. VOICULESCU

Mécanisme de l'obtention des organohalogènesilans par synthèse directe. I. Etat active du catalyseur 962

V. N. IOVIŢĂ, S. ŞERBAN, R MĂNĂILĂ, L NISTOR, M. VELTER ŞTEFĂNESCU, V. TEODORESCU

Stabilisation du TIO_2 sous la forme cristalline anatase du système $TiO_2-V_2O_5$, utilisé comme catalyseur à l'oxydation de l'o-xylène à l'anhydride phtalique 966

L. STOICA

Séparation récupérable par flottation du Cu (II) des solutions aqueuses diluées à colecteur anionique 970

D. RUSU

Synthèse des systèmes de colonnes de distilation pour la séparation des mélanges multicomposants en utilisant des méthodes du domaine de l'intelligence artificielle. I. Synthèse des systèmes de colonnes de distilation en utilisant des méthodes de recherches heurystiques — utilisation des règles heurystiques 977

V. DUMITRU, P. VASILESCU, D. BĂDICA

Simulation du réacteur tubulaire de craquage du gaz méthane à vapeurs d'eau 983

S. BÎLDEA, G. BOZGA

Simulation des processus gaz-solide noncatalytiques. Analyse du modèle granule-microparticule 989

E. M. PICĂ

Fonction de température du sensor ampérométrique pour oxygène à membrane 997

M. ANTON, F. PUSKAS, C. ROMAN, N. PRODAN, C. I. POPESCU, E. CORDOŞ

Sensors semiconducteurs de gaz. III. Sensor et appareil pour la détection du Co de l'air 1000

I. TĂNASE, I. IONECI, V. DUMITRESCU

Détermination de l'ion de chlore des matériaux d'usage nucléaire par la méthode du thiocyanate de mercure 1004

G. IJAC, G. CEPOIU, V. MUNCACIU

Possibilités d'amélioration de la stabilité de fonctionnement des systèmes de mises en mouvement électriques pour les processus technologiques continus, à de brèves perturbations de la tension d'alimentation. I. 1008

R. Z. TUDOSE, F. R. MUSTAŢĂ

Ecoulement des solutions concentrées de polyéthylènoxyde 4000 I. en films minces. I. Zone d'entrée 1015

M. SARAMET, C. IONESCU, G. POPA

Détermination de la vitesse minime et optimale du gaz pour installations de transport pneumatique qui fonctionnent en phase diluée 1016

Les persones désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Stimaţi colaboratori şi cititori ai Revistei de chimie

Apelăm la dumneavoastră rugîndu-vă să contribuiţi prin cunoştinţele şi experienţa dumneavoastră, prin rodul creaţiei ştiinţifice şi tehnice, la renaşterea ţării, la scoaterea economiei naţionale din marasmul în care au adus-o tiranii poporului. Să redaţi chimiei româneşti valoarea sa adevărată şi prestigiul întinat de impostoarea analfabetă de tristă amintire.

Fie ca, începînd cu nr. 1, 1990 Revista de Chimie să prezinte în paginile sale cele mai autentice şi mai valoroase realizări ale domeniului nostru.

La mulţi ani!

STELA DRĂGAN
DOINA CSERGÖ
GHEORGHE STOICA

Polielectroliţi cationici

VIII. Sinteza polimerilor solubili în apă prin polimerizarea condensativă a epiclorhidrinei cu polietilenpoliamine

C.Z.: 66.095.26:678.742.2–13

Au fost prezentate condiţiile de obţinere a polimerilor cationici solubili în apă prin polimerizarea condensativă a polietilenpoliaminelor cu epiclorhidrina. Parametrii de reacţie urmăriţi au fost: modul de adăugare a monomerilor, raportul molar polietilenpoliamină/epiclorhidrină şi funcţionalitatea aminei. Polimerii obţinuţi au fost caracterizaţi prin analiză elementară, conţinut în azot aminic terţiar şi analiză spectrală în IR. Prezenţa azotului aminic terţiar constituie o dovadă a structurii ramificate a polielectroliţilor cationici de acest tip. Caracterul de polielectrolit a fost pus în evidenţă prin comportarea viscozimetrică în apă.

The conditions of the water soluble cation polymers obtaining by the condensating polymerization of the polyethylenepolyamines with the epichlorhydrin were presented. The reaction parameters of interest were: monomer additon method, polyethylenepolyamine/epichlorhydrin mole ratio and amine functional role. The obtained polymers have been characterized by the elementary analysis, tertiary amine nitrogen and IR spectral analysis. The presence of the tertiary amine nitrogen proves the branched structure of the cation polyelectrolytes of this kind. The polyelectrolytic state has been rendered evident by the viscosimetric behaviour in water.

Описаны условия получения водорастворимых катионных полимеров путем конденсационной полимеризации полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином. Следили за следующими параметрами реакции: способ добавления мономеров, молярное соотношение полиэтиленполиамин/эпихлоргидрин и функциональность амина. Полученные полимеры были охарактеризованы при помощи элементарного анализа, содержания третичного аминного азота и ИК спектрального анализа. Наличие третичного аминного азота является доказательством разветвленной структуры катионных полиэлектролитов данного типа. Полиэлектролитный характер проявляется через вискозиметрическое поведение в воде.

Polimerii cationici solubili în apă sînt frecvent citaţi în literatură datorită proprietăţilor coagulante bune pentru suspensiile fine pe care le conţin apele de suprafaţă sau apele uzate [1—5], coagularea fiind considerată treapta principală în purificarea apelor. Faţă de procedeul clasic de purificare cu săruri de aluminiu şi fier, utilizarea coagulanţilor macromoleculari aduce următoarele îmbunătăţiri [6]:

— reducerea cantităţii de anioni solubili adăugaţi cu coagulantul;

— reducerea volumului de nămol rezultat în urma clarificării apei, filtrarea realizîndu-se mai uşor;

— prevenirea modificărilor excesive de *p*H;

— îmbunătăţirea globală a calităţii şi economicităţii procesului.

În aceste condiţii, de un interes practic deosebit s-au dovedit polialchilenpoliaminele şi derivaţii lor hidroxilici. Asemenea polietileniminei, aceşti polieelectroliţi prezintă o mare densitate de grupe aminice pe catena macromoleculară, fapt care a determinat utilizarea lor în domenii diverse, cum sînt: purificarea apelor de suspensii organice sau anorganice fine [7—11], reţinerea pigmenţilor la fabricarea hîrtiei [12], deshidratarea nămolurilor [13], mărirea rezistenţei hîrtiei în stare umedă [9] şi uscată [14].

Derivaţii hidroxilici ai polialchilenpoliaminelor se obţin prin reacţia poliaminelor cu epiclorhidrina (ECH) sau cu 1,3-diclorpropanol-2[8, 13, 15, 16]. Sinteza polimerilor cationici solubili în apă de acest tip este, totuşi, dificilă, deoarece ECH şi, respectiv, 1,3-diclorpropanol-2 sînt reactanţi bifuncţionali, pe cînd polialchilenpoliaminele sînt monomeri cu funcţionalitatea mai mare decît 2. Polifuncţionalitatea aminei determină obţinerea unor polimeri ramificaţi, sau chiar insolubili în apă, ca urmare a formării unei reţele tridimensionale. În scopul utilizării ca floculanţi este necesar ca polimerii să fie solubili în apă, deci să nu conţină reticulări.

Ing. STELA DRĂGAN şi ing. GHEORGHE STOICA, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.
Ing. DOINA CSERGÖ, Întreprinderea de Antibiotice — Iaşi.

În această lucrare au fost studiaţi cîţiva parametri ai sintezei polielectroliţilor cationici solubili în apă, cu structură ramificată, prin polimerizarea condensativă a ECH cu polietilenpoliamine. Aminele luate în studiu au fost: dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA) şi tetraetilenpentamina (TEPA).

Partea experimentală

Materiale

Epiclorhidrina (ECH) a fost refluxată 8 h pe KOH, după care a fost distilată la presiune normală, în intervalul 116—117°C. Polietilenpoliaminele (DETA, TETA şi TEPA) au fost reactivi p.a. Acidul clorhidric (12 N) şi acidul percloric au fost de puritate p.a. Solvenţii utilizaţi în lucrare au fost reactivi p.a.

Metode

Sinteza polielectroliţilor cationici solubili în apă a fost efectuată într-un vas cilindric de 1 litru, prevăzut cu manta exterioară cu capac cu flanşă. Şlifurile prevăzute în capac au permis montarea agitatorului, a refrigerentului, a termometrului imersat în masa de reacţie şi a unei pîlnii de picurare. Prin mantaua reactorului a fost circulată apă, prin intermediul unui ultratermostat. În vas au fost introduse iniţial amina şi apa distilată necesară realizării unei concentraţii în amină de $\simeq 33\%$ gr. La temperatura de 40—42°C, a fost adăugată ECH, pînă la realizarea unui raport molar de 1,0 mol ECH/1 mol amină, la o turaţie a agitatorului de $\simeq 250$ rot/min, durata adăugării fiind de 2—6 h. În treapta a doua a sintezei, la o turaţie a agitatorului de $\simeq$ 350 rot/min, a fost adăugată ECH în exces, la temperatura de 84—85°C, pînă la un raport molar de 1,25—1,30 moli ECH/mol amină, cu un debit de aproximativ $0{,}95\times10^{-3}$ moli ECH/mol amină. min, crescînd raportul molar la 1,45—1,50 moli ECH/mol amină, cu un debit de $\simeq 0{,}50\cdot10^{-3}$ moli ECH/mol amină. min şi în final, pînă la un raport molar de 1,55—1,65 moli ECH/mol amină, cu un debit de $0{,}2\cdot10^{-3}$ moli ECH/mol amină. min [17]. Ca o măsură a creşterii masei moleculare a polimerului s-a considerat viscozitatea dinamică a soluţiei. La o viscozitate de 400—500 cP, masa de reacţie a fost diluată cu apă distilată pînă la concentraţia de 35—40 g/100 g soluţie. În scopul desăvîrşirii reacţiei, soluţia de polimer cationic a fost menţinută la 90°C, sub agitare, timp de 2 h, după care a fost răcită la 30°C şi tratată cu HCl 12 N, pînă la realizarea unui *p*H de $\simeq$ 6,0, menţinîndu-se sub agitare încă 30 min. Soluţiile finale de polielectrolit au avut concentraţii de 30—35%.

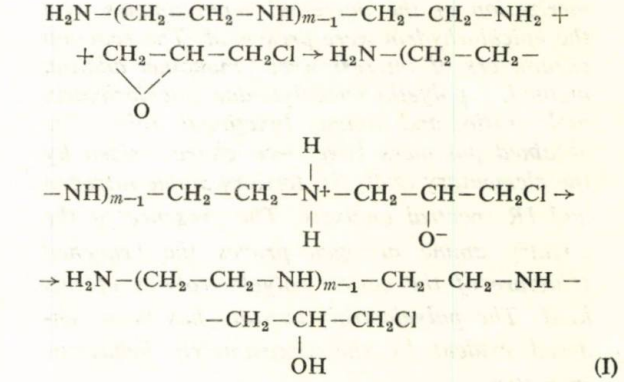
Viscozitatea dinamică a soluţiilor concentrate de polimer a fost determinată cu un viscozimetru Rheotest, la 20°C.

În vederea caracterizării în stare uscată, polimerii au fost separaţi din soluţia apoasă prin precipitare în dioxan şi uscare la vacuum timp de aproximativ 48 h, la temperatura ambiantă. Purificarea polimerilor a fost efectuată cu sistemul metanol/dioxan (solvent-nesolvent). În stare uscată, polimerii au fost caracterizaţi prin conţinutul procentual de clor total, clor ionic, azot şi prin comportare viscozimetrică în soluţii apoase diluate. Clorul ionic a fost determinat prin titrare potenţiometrică cu $AgNO_3$ 0,02 N. Clorul total a fost determinat prin metoda Schöniger. Măsurătorile viscozimetrice au fost efectuate cu un viscozimetru Ubbelohde cu nivel suspendat cu diluţie internă.

Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru IR Perkin-Elmer 577 în domeniul 200—4 000 cm^{-1}, prin pastilare cu KBr. Determinarea conţinutului în azot aminic terţiar a fost efectuată prin titrare cu acid percloric în 2-metoxietanol [18]. Metoda de determinare a cantităţilor mici de amine terţiare în prezenţa aminelor primare şi secundare se bazează pe reacţia ultimelor cu anhidrida acetică, cu transformarea lor în amide neutre în 2-metoxietanol. Se recomandă ca solvent 2-metoxietanolul, deoarece este un mediu convenabil atît pentru acetilare, cît şi pentru titrare.

Rezultate şi discuţii

Reacţia care stă la baza sintezei polimerilor cationici prin polimerizarea condensativă a ECH cu polietilenpoliamine este adiţia nucleofilă a aminelor la ciclul epoxidic, conform schemei:

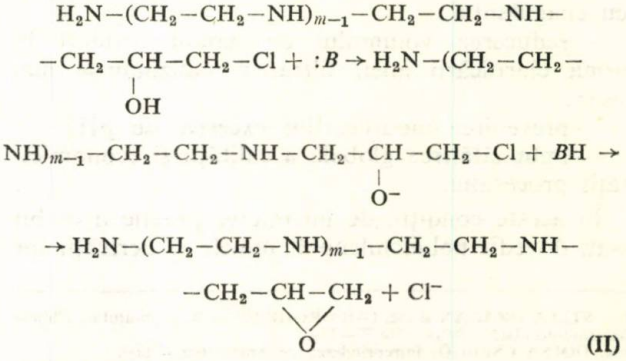


(I)

în care:

$m = 2$ (DETA; polielectrolit C_2);
$m = 3$ (TETA; polielectrolit C_3);
$m = 4$ (TEPA; polielectrolit C_4).

Creşterea catenei macromoleculare are loc tot prin intermediar epoxidic, a cărui refacere presupune eliminarea unei molecule de HCl şi, deci, este dependentă de *p*H-ul mediului. În mediu bazic, închiderea ciclului epoxidic are loc conform schemei:



(II)

Urmărirea *p*H-ului masei de reacţie în timpul sintezei polimerilor cationici de acest tip a evidenţiat faptul că mediul se menţine bazic pe toată durata reacţiei, valorile finale ale *p*H-ului fiind de 9—10. Această situaţie este determinată de bazicitatea polietilenpoliaminelor luate în studiu, care au 3, 4 şi respectiv, 5 grupări aminice, cînd polietilenpoliamina este DETA, TETA sau TEPA. Ca urmare, pentru creşterea catenei macromoleculare nu a fost necesară adăugarea unei baze.

Polietilenpoliaminele luate în studiu sînt monomeri polifuncţionali, reacţia cu ciclul epoxidic fiind posibilă, teoretic, pînă la transformarea grupelor de amină primară şi secundară în grupe de sare cuaternară de amoniu, polimerii care ar rezulta fiind tridimensionali şi, deci, insolubili. Astfel, pot fi obţinuţi schimbători de anioni slab bazici cu capacitate de schimb ridicată [19]. În scopul obţinerii polimerilor solubili în apă, este necesară alegerea condiţiilor de sinteză astfel încît funcţionalitatea practică a aminei să fie menţinută la o valoare cît mai mică.

Parametrii de care depind structura şi proprietăţile polimerilor obţinuţi pe această cale sînt:

— natura solventului;
— ordinea de adăugare a monomerilor;
— temperatura;
— agitarea;
— concentraţia iniţială a aminei;
— debitul de adăugare a ECH;
— raportul molar final al monomerilor;
— funcţionalitatea moleculară a aminei.

Necesitatea utilizării unui solvent este impusă de faptul că reacţiile de adiţie a aminelor alifatice primare şi secundare la ciclul epoxidic sînt puternic exoterme, încît controlul reacţiei este foarte dificil la amestecarea reactanţilor puri. Ca solvent s-a utilizat apa, deoarece este cunoscut rolul pozitiv al solvenţilor protici în deschiderea ciclului epoxidic [20] şi pentru că soluţiile finale de polimeri pot fi utilizate fără separarea polimerului. Modul de adăugare a monomerilor are un rol foarte important în determinarea structurii polimerilor rezultaţi. Datorită exotermicităţii reacţiei, cei doi monomeri nu pot fi adăugaţi simultan şi, ca urmare, s-a efectuat adăugarea treptată a unui monomer sub agitare peste celălalt. Adăugarea treptată a polietilenpoliaminei la ECH a fost exclusă, deoarece funcţionalitatea practică a aminei poate fi maximă în aceste condiţii, datorită excesului de monomer bifuncţional. De asemenea, în acest caz, este posibilă şi o homopolimerizare parţială a ECH. Ca urmare, a fost adoptat modul de adăugare treptată a ECH la soluţia apoasă de polietilenpoliamină.

Regimul termic, agitarea şi concentraţia iniţială a aminei în apă au fost menţinute constante în toate sintezele.

Parametrii studiaţi în continuare au fost: debitul de adăugare a ECH, raportul molar final al monomerilor şi funcţionalitatea moleculară a aminei.

În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile polimerilor obţinuţi prin polimerizarea condensativă a ECH cu TETA în funcţie de debitul de adăugare a ECH şi de raportul molar ECH/TETA.

În prima fază a sintezei a fost adăugată treptat ECH, cu debit controlat, pînă la realizarea unui raport molar ECH/TETA de 1/1, la o temperatură de 40—42°C. După cum se vede din tabelul 1, cînd debitul de adăugare a ECH a crescut de la $1{,}486 \times 10^{-3}$ la $2{,}972 \times 10^{-3}$ ml ECH/g TETA min, viscozitatea dinamică a soluţiilor finale de polimer a prezentat o creştere de la 2 900 la 3 700 cP (sintezele 2, 3 şi 4), raportul molar final ECH/TETA fiind menţinut constant.

Reacţiile care au loc în prima etapă a sintezei sînt următoarele:

$$ClCH_2-CH-CH_2 + H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$$
$$\qquad\qquad\diagdown\diagup\ O$$

$$-NH-(CH_2)_2-NH_2 \rightarrow ClCH_2-CH-CH_2-NH-$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\ OH$$

$$-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{exces}]{\text{TETA}} CH_2-CH-CH_2-NH-(CH_2)_2-NH- \qquad (a)$$
$$\qquad\qquad\qquad\diagdown\diagup\ O$$

$$-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2 + H_2N-(CH_2)_2-$$
$$-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$$
$$\vdots\ HCl$$

$$CH_2-CH-CH_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$$
$$\diagdown\diagup\ O$$

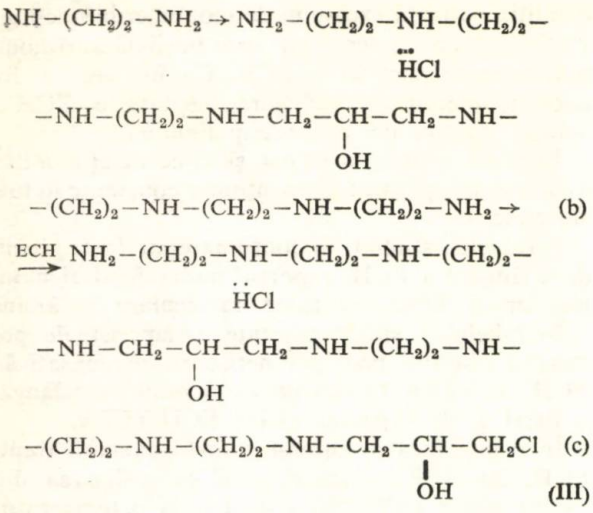
$$-NH-(CH_2)_2-NH_2 + H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots\ HCl$$

Tabelul 1

INFLUENŢA CONDIŢIILOR DE SINTEZĂ ASUPRA VISCOZITĂŢII DINAMICE A SOLUŢIILOR APOASE DE POLIELECTROLIT C_3

Nr sintezei	Debitul de ECH × 10^3 ml ECH/g TETA.min				Raport molar final ECH/TETA	Conc. soluţiei de polielectrolit, %	Viscozitatea dinamică la 20°C, cP
	faza I*	faza a II-a**					
1	1,486				1,55	32	2 100
2	1,486				1,586	32	2 900
3	2,230	0,50	0,25	0,10	1,586	32	3 200
4	2,972				1,586	32	3 700
5	4,460				1,603	34	4 100
6	4,460				1,624	34	4 400

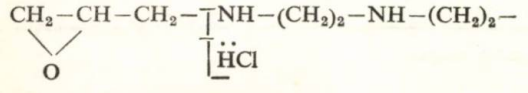
* Temperatura 40—42°C; concentraţia iniţială de TETA 33%; turaţia agitatorului≃250 rot./min.
** Temperatura 85°C; turaţia agitatorului ≃ 350 rot./min.

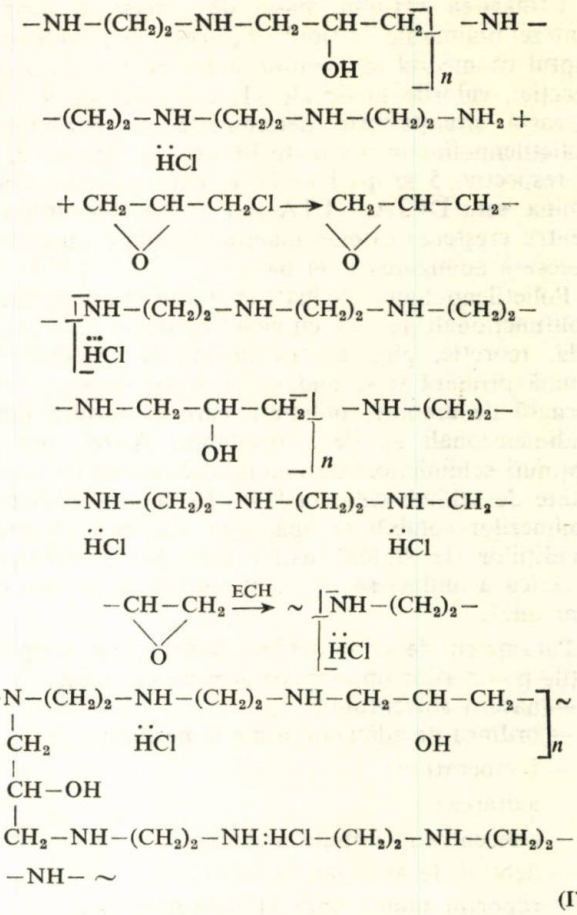


Conform reacţiilor din schemă, la adăugarea treptată a ECH peste soluţia apoasă de TETA are loc formarea dimerului aminoclorhidrină, care în prezenţa excesului de TETA se transformă în epoxiamină (*a*). Formarea trimerului are loc din interacţiunea epoxiaminei cu TETA în exces (*b*). Adăugarea în continuare a ECH conduce la formarea de noi epoxiamine (*c*). Din interacţiunea oligomerilor formaţi în această etapă se obţin polimeri ale căror proprietăţi depind de debitul de adăugare a ECH (tabelul 1).

Deşi nu există o mare selectivitate în reacţia ciclului epoxidic cu aminele primare şi secundare [19], se poate presupune că grupele de amină primară vor reacţiona înaintea celor de amină secundară, fiind favorizate din punct de vedere steric. Prezenţa unei concentraţii mai mari de ECH în masa de reacţie (debit mai mare de ECH) poate determina, însă, reacţia ECH şi cu grupele de amină secundară, fiind astfel posibilă formarea oligomerilor ramificaţi. Deci, funcţionalitatea practică a aminei depinde de debitul de adăugare a ECH, fiind mai mică la un debit mai mic. Polimerii obţinuţi la un debit de ECH de $2{,}230 \cdot 10^{-3}$ şi, respectiv, de $2{,}972 \cdot 10^{-3}$ ml ECH/g TETA·min (sintezele 3 şi 4, tabelul 1) au prezentat şi o stabilitate redusă la păstrare, manifestată prin creşterea în timp a viscozităţii pînă la insolubilizarea produsului.

În scopul creşterii catenei macromoleculare după adăugarea ECH pînă la un raport molar ECH/TETA de 1/1, temperatura s-a ridicat la 84—85°C, pentru a favoriza interacţiunea oligomerilor formaţi în prima etapă. Creşterea catenei macromoleculare s-a apreciat prin determinarea viscozităţii dinamice a soluţiei de polielectrolit. Întrucît nu s-au putut realiza viscozităţi dinamice de minimum 200 cP, la care polimerii de acest tip ar putea fi utilizaţi drept coagulanţi cationici, s-a adăugat un exces molar de ECH. Epiclorhidrina în exces reacţionează cu grupele de amină primară libere, dar şi cu grupele de amină secundară de pe catena macromoleculară, conform schemei:





(IV)

Raportul molar final ECH/TETA influenţează viscozitatea dinamică a soluţiei de polielectrolit, constatîndu-se o creştere a viscozităţii odată cu creşterea raportului molar ECH/TETA (sintezele 1, 2 şi 5, 6, tabelul 1). Creşterea raportului molar al monomerilor determină o creştere a gradului de ramificare şi, respectiv, o creştere a masei moleculare a polimerului. Reticularea şi, deci, insolubilizarea produsului poate fi evitată prin adăugarea ECH cu debite descrescătoare (tabelul 1), cu pauze între adăugări şi cu o bună omogenizare a masei de reacţie.

Pentru a fi puse în evidenţă transformările care au loc în structura produselor de reacţie în funcţie de excesul de ECH, au fost izolate probe corespunzătoare la diferite rapoarte molare ECH/TETA, care au fost analizate prin conţinutul procentual de clor ionic, clor total, azot total şi azot aminic terţiar, rezultatele fiind prezentate în tabelul 2. Valorile găsite au fost comparate cu cele calculate pentru unitatea structurală teoretică corespunzătoare unui raport echimolecular ECH/TETA (schema III).

Reacţia cu excesul de ECH se reflectă în creşterea conţinutului procentual de clor şi în scăderea conţinutului procentual de azot total, odată cu creşterea raportului molar ECH/TETA. Diferenţa dintre valorile conţinutului de clor ionic şi, respectiv, total este în limita erorilor de analiză, fapt care constituie o dovadă pentru absenţa clorului legat, respectiv pentru reacţia bifuncţională totală a ECH.

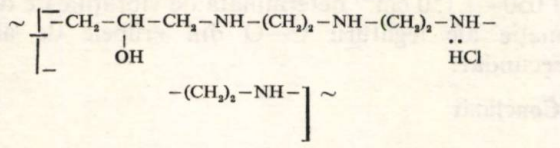
Prezenţa ramificărilor a fost pusă în evidenţă prin determinarea conţinutului în azot aminic terţiar [18]. După cum se vede din tabelul 2, valorile conţinutului procentual de amină terţiară cresc odată

Tabelul 2

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR EPICLORHIDRINĂ (ECH): TRIETILENTETRAMINĂ (TETA) ASUPRA STRUCTURII POLIMERILOR CATIONICI RAMIFICAȚI

Nr. probei	Raport molar ECH/TETA	N, %	Cl_t, %	Cl_i, %	Azot aminic terțiar,* %
1**	1/1	23,48	14,86	14,86	0
2	1,211/1	21,15	15,95	15,82	1,95
3	1,397/1	—	16,20	16,11	—
4	1,478/1	18,53	16,76	16,55	2,18
5	1,515/1	—	17,12	17,35	—
6	1,540/1	16,15	18,57	—	2,43

* A fost determinat prin titrare cu $HClO_4$ în 2-metoxietanol.
** Valori calculate pentru unitatea structurală teoretică:



cu creșterea raportului molar ECH/TETA, indicînd o creștere corespunzătoare a ramificării polimerului.

Creșterea catenei macromoleculare a polielectrolitului odată cu creșterea raportului molar ECH/TETA se reflectă în comportarea viscozimetrică a probelor în apă. În figura 1 sînt prezentate curbele de variație a indicelui de viscozitate în funcție de concentrație pentru probele 3, 4, 5 și, respectiv, 6 din tabelul 2.

După cum se vede din figura 1 toate probele au o comportare tipică de polielectrolit, dar se deosebesc prin valorile indicelui de viscozitate la aceeași concentrație, valori care cresc odată cu creșterea raportului molar ECH/TETA. Deoarece curbele din figura 1 nu permit extrapolarea la concentrație zero, pentru linearizare a fost utilizată ecuția empirică Fuoss [21]:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}}$$

în care A și B sînt constante.

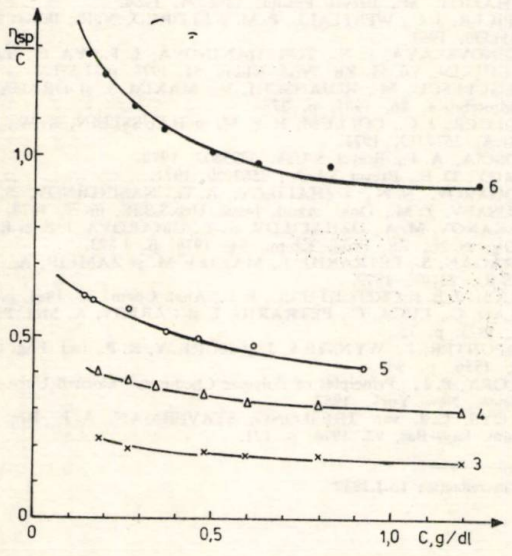


Fig. 1. Variația indicelui de viscozitate (η_{sp}/C) în funcție de concentrația polielectrolitului C_3 în apă, la 25°C, raportul molar epiclorhidrină/trietilentetramină fiind de:
1,397/1 *(3)*; 1,478/1 *(4)*; 1,515/1 *(5)*; 1,540/1 *(6)*.

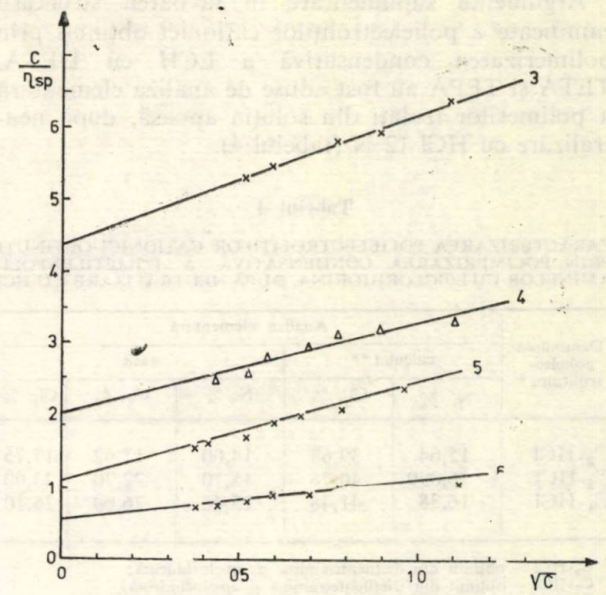


Fig. 2. Reprezentarea ecuației Fuoss pentru datele viscozimetrice din figura 1, cînd raportul molar epiclorhidrină/trietilentetramină a fost de:
1,397/1 *(3)*; 1,478/1 *(4)*; 1,515/1 *(5)*; 1,540/1 *(6)*.

Prin reprezentarea raportului C/η_{sp} funcție de $\sqrt{C}$ au rezultat linii drepte care au permis extrapolarea (fig. 2).

Valorile găsite pentru $[\eta]$ în cazul probelor 3, 4, 5 și 6 în apă, la 25°C, sînt de 0,227, 0,50, 0,909 și, respectiv, 1,666 dl/g și reflectă creșterea masei moleculare a produsului.

Influența funcționalității moleculare a polietilenpoliaminei asupra raportului molar final ECH/amină este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

INFLUENȚA FUNCȚIONALITĂȚII POLIETILENPOLIAMINEI ASUPRA RAPORTULUI MOLAR FINAL ECH/AMINĂ *

Nr. crt.	Polietilen-poliamina	Polielectrolit	Funcționalitatea moleculară a aminei	Raport molar maxim ECH/amină
1	DETA	C_2	8	1,52/1
2	TETA	C_3	10	1,60/1
3	TEPA	C_4	12	1,72/1

* Condiții de reacție: concentrația inițială a aminei 33% gr.; temperatura faza I 40–42°C (pînă la raport molar ECH/amină = 1/1; debit ECH faza I, $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ moli ECH/mol amine. min.; turația agitatorului 250 rot./min. temperatura fazei a II-a 85°C; debit ECH faza a II-a $\simeq 0{\cdot}95\ 10^{-3}$ moli ECH/mol amină. min, pînă la raport molar 1,25–1,30/1; $0{,}50 \cdot 10^{-3}$ mol ECH/mol.amină min, pînă la un raport molar 1,45–1,50/1 și în continuare, pînă la raportul molar final cu un debit de $\simeq 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ moliECH/mol. amină. min.

După cum se vede din tabel raportul molar maxim ECH/amină depinde de funcționalitatea moleculară a aminei, crescînd de la DETA la TEPA.

Faptul că se constată această creștere a raportului molar maxim între monomerul bifuncțional și cel polifuncțional odată cu creșterea funcționalității moleculare a aminei poate fi explicat prin adăugarea treptată a epiclorhidrinei peste amină cu debite descrescătoare. Creșterea bazicității aminei favorizează, de asemenea, obținerea polimerilor solubili la rapoarte molare ECH/amină mai mari.

Argumente suplimentare în favoarea structurii ramificate a polielectroliților cationici obținuți prin polimerizarea condensativă a ECH cu DETA, TETA și TEPA au fost aduse de analiza elementară a polimerilor izolați din soluția apoasă, după neutralizare cu HCl 12 N (tabelul 4).

Tabelul 4

CARACTERIZAREA POLIELECTROLIȚILOR CATIONICI OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZAREA CONDENSATIVĂ A POLIETILENPOLIAMINELOR CU EPICLORHIDRINA, DUPĂ NEUTRALIZARE CU HCl

Denumirea polielectrolitului *	Analiza elementară				
	calculat **		găsit		
	N, %	Cl_i, %	N, %	Cl_i, %	Cl_t, %
$C_2 \cdot HCl$	15,64	39,63	14,00	17,62	17,75
$C_3 \cdot HCl$	16,099	40,76	15,10	22,70	23,00
$C_4 \cdot HCl$	16,38	41,48	15,46	26,00	26,10

* $C_2 \cdot HCl$ – obținut din dietilentriamină și epiclorhidrină;
$C_3 \cdot HCl$ – obținut din trietilentetramină și epiclorhidrină;
$C_4 \cdot HCl$ – obținut din tetraetilenpentamină și epiclorhidrină;
** Calculat pentru transformarea tuturor grupelor aminice în sare de amoniu, presupunînd o structură liniară a polimerilor.

În tabelul 4 au fost incluse și valorile conținutului procentual de azot și clor ionic pentru transformarea în clorură de amoniu a tuturor atomilor de azot din unitatea structurală teoretică a polimerilor liniari, care ar fi de forma:

$$\left[-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{HCl}{..}}{NH}-(CH_2-CH_2-\underset{\underset{HCl}{..}}{NH})_m-\right]_n$$

în care:

$m = 2$ (DETA)

$m = 3$ (TETA)

$m = 4$ (TEPA)

După cum se vede din tabelul 4, valorile analizei elementare reale sînt diferite de cele teoretice. Valorile găsite pentru conținutul de azot sînt mai mici decît cele calculate, fapt care poate fi explicat prin prezența ramificărilor în toți polimerii studiați. Conținutul de clor ionic mai mic decît cel teoretic este o dovadă a bazicității scăzute a grupelor de amină care au grupări deja protonate în imediata vecinătate. O comportare similară a fost pusă în evidență în cazul polietileniminei, la care nu au putut fi neutralizate decît 60—70% din totalul grupelor de amină [22]. În cazul polielectroliților din tabelul 4, gradul de protonare depinde de numărul grupelor aminice ale polietilenpoliaminei, crescînd de la DETA la TEPA.

Analiza spectrală în IR a adus dovezi suplimentare pentru structura de polibază protonată a polielectroliților cationici din tabelul 4. Au fost puse în evidență următoarele benzi de absorbție:

— o bandă largă în domeniul 3 100—3 400 cm^{-1}, în care pot fi cuprinse vibrațiile de valență ale legăturii N—H din grupele de amină secundară și vibrațiile de valență ale grupei OH;

— o bandă foarte largă în domeniul 2 300—2 800 cm^{-1}, atribuită vibrației de valență a legăturii N—H din ionul amoniu;

— o bandă de absorbție la 1 570 cm^{-1}, atribuită vibrației de deformație a legăturii N—H din ionul amoniu:

— o bandă de absorbție largă la 1 435 cm^{-1}, atribuită vibrațiilor de deformație ale grupelor $—CH_2—$;

— prezența grupelor OH în polielectroliți a fost confirmată de banda de absorbție largă din domeniul 1 050—1 150 cm^{-1} determinată de vibrațiile de deformație ale legăturii C—O din grupele de alcool secundar.

Concluzii

S-au studiat cîțiva parametri ai reacției de polimerizare condensativă a epiclorhidrinei cu polietilenpoliamine, în scopul obținerii de polimeri cationici solubili în apă. Proprietățile polielectroliților obținuți depind de debitul de adăugare a ECH, de raportul molar ECH/polietilenpoliamină și de funcționalitatea aminei. Polimerii obținuți la un debit al ECH în prima fază mai mare de $\simeq 3 \cdot 10^{-3}$ moli ECH/mol amină·min au o stabilitate redusă în timp.

Structura ramificată a polimerilor solubili în apă a fost pusă în evidență prin titrarea azotului aminic terțiar.

Caracterul de polibază protonată a polimerilor a fost evidențiat prin analiză elementară și prin analiză spectrală în IR.

Bibliografie

1. CREES, O. L., Polymer Topics, 1972, p. 333.
2. SCHIEGG, D. L., Brevet S.U.A., 3523892, 1970.
3. GUEBERT, K. W. și IRBY I. C., Brevet S.U.A., 3352424, 1967.
4. WEIN, G. M., Brevet S.U.A., 4104161, 1978.
5. MAHMUD T. DAJANI, Brevet S.U.A., 3409547, 1968.
6. BEARDSLEY, J. A., J. Amer. Water Works Ass., **65**, 1973, p. 85.
7. YOUNG, D., Brevet Anglia, 988622, 1961.
8. CHAMOT, M., Brevet Franța, 1366294, 1964.
9. SPICER, J. C., WESTFALL, P. M. și ELDRED, N. R., Brevet S.U.A. 3351520, 1967.
10. ESENOVSKAYA, L. N., TURCHANINOVA, L. P., YA C., TARIK, și CHIKIN, Yu. M. Zh. Prikl. Khim., **51**, 1978, p. 1 551.
11. NEGULESCU, M., ROJANSCHI, V., MAXIM Ș. și DRĂGAN, S. Hidrotehnica, **26**, 1981, p. 278.
12. BOLGER, J. C., COLLUM, H. E. M. și HAUSSLEIN, R. W., Brevet S.U.A. 3577313, 1971.
13. COSCIA, A. T., Brevet S.U.A. 3493502, 1970.
14. NAGY, D. E., Brevet S.U.A., 3567659, 1971.
15. EDGAROV, N. N., DZHALILOV, A. T., NASIRDINOV, S. D. și MUSAEV, Z. M., Dokl. Akad. Nauk Uzb.S.S.R., nr. 6, 1978, p. 49.
16. ASKAROV, M. A., DZHALILOV, A. T., UMAROVA, I. E. și EDGAROV, N. N., Zh. Prikl. Khim., **51**, 1978, p. 1 823.
17. DRĂGAN, S., PETRARIU, I., MAFTEI, M. și ZAMFIR, A., Brevet R.S.R., 73108, 1979.
18. RUCH, J. E. și CRITCHFIELD, F. E., Anal. Chem., **33**, 1961, p. 1 569.
19. VLAD, C., LUCA, C., PETRARIU, I. și CARPOV, A. Mat. Plastice, **15**, 1978, p. 75.
20. SHECHTER, L., WYNSTRA, J. și KURKJY, R. P., Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 94.
21. FLORY, P. J., „Principles of Polymer Chemistry" Cornell Univ. Press., Ithaca, New York, 1953.
22. BLOYS, C. J. van TRESLONG, STAVERMAN, A. J., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **93**, 1974, p. 171.

Intrat în redacție: 13.I.1989

GRIGORE POP
ILEANA IOSIF
MELANIA BOZEȘANU
NICULAE I. IONESCU
GAVRIL MUSCA

Influența adaosurilor de benzen sau toluen asupra conversiei catalitice a metanolului

C.Z.: 661.721:66.097.3:547.5.

Se prezintă rezultatele experiențelor referitoare la influența adaosurilor de toluen sau benzen în reacția de conversie a metanolului pe un catalizator de tip ZSM — 5. S-au urmărit valorile conversiei și distribuția principalelor produse de reacție în funcție de temperatură pentru diferite viteze spațiale. Adaosul de toluen sau benzen a dus la scăderea conversiei și a randamentelor în olefine.

The results of the experiments on the influence of the toluene or the benzene on the methanol conversion on a ZSM-5 catalyst are presented. The conversion values and the distribution of the main reaction products depending on the temperature for different space velocities have been followed. The toluene or benzene addition led to the decrease of the conversion and of the olefine yield.

Представлены результаты опытов по влиянию добавок толуола или бензола на реакцию конверсии метанола на катализаторе типа ZSM-5 Прослеживались значения конверсии и распределение основных продуктов реакции в зависимости от температуры при различных объемных скоростях. Добавка толуола или бензола приводила к снижению конверсии и выхода олефинов.

Conversia catalitică a metanolului pe zeoliți este o reacție care ridică încă multe semne de întrebare. În afara problemei centrale, nesoluționate încă, referitoare la formarea primei legături carbon—carbon, multe lucrări sînt dedicate fenomenului de autocataliză [1—7], fenomen datorat, în cea mai mare parte, hidrocarburilor olefinice [8—10].

Printre produsele reacției de conversie catalitică a metanolului pe anumiți zeoliți se numără, însă, și hidrocarburile aromatice. Prezența acestor hidrocarburi ridică întrebarea firească dacă nu cumva produsele aromatice obținute la conversia metanolului pot juca un rol în apariția fenomenului de autocataliză, fapt semnalat de unii autori [11—17].

Autorii și-au propus, în continuarea cercetărilor lor referitoare la conversia metanolului pe zeoliți [5—7], să studieze influența pe care o poate exercita adaosul de benzen sau toluen asupra formării olefinelor în reacția de conversie catalitică a metanolului.

Partea experimentală

Descrierea instalației, modul de lucru și metoda de analiză gaz-cromatografică au fost prezentate în lucrări anterioare [5—7].

S-a lucrat cu un catalizator de tip ZSM-5, în care raportul SiO_2/Al_2O_3 a fost de 70. Catalizatorul obținut a fost înglobat într-o matrice de SiO_2 70%, fiind specific pentru olefine.

Experiențele de conversie catalitică a metanolului au fost efectuate în absența și în prezența unor produse aromatice, ca toluenul sau benzenul.

În cazul experiențelor efectuate cu adaos de toluen, proporția acestuia în amestecul inițial de reacție a fost de 2% în greutate, la un raport catalizator/ /inert = 1:1,7.

S-a lucrat în domeniul de temperatură de 300—630°C, la vitezele spațiale de 9,6; 12,4 și 15,8 h^{-1}.

În cazul benzenului, proporția acestuia în amestecul inițial de reacție a fost de 5% în greutate, la un raport catalizator / inert = 1:2,4. Intervalul de temperatură folosit a fost cuprins între 290 și 580°C la vitezele spațiale de 7,7; 9,1 și 12,8 h^{-1}.

Rezultate obținute și interpretarea lor

Determinările experimentale efectuate au urmărit să stabilească influența adaosurilor de toluen sau benzen asupra reacției de conversie a metanolului pe catalizatori zeolitici. În toate experiențele s-au urmărit valorile conversiei și distribuția principalelor produse de reacție, în funcție de temperatură, pentru diferite viteze spațiale.

A. Conversia metanolului cu adaos de toluen

Rezultatele referitoare la variația conversiei catalitice a metanolului cu temperatura, în absența și în prezența toluenului, sînt redate în figura 1, de

Dr. ing. GRIGORE POP, ing. GAVRIL MUSCA, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.
Dr. chim. ILEANA IOSIF, dr. chim. MELANIA BOZEȘANU și dr. chim. NICOLAE I. IONESCU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

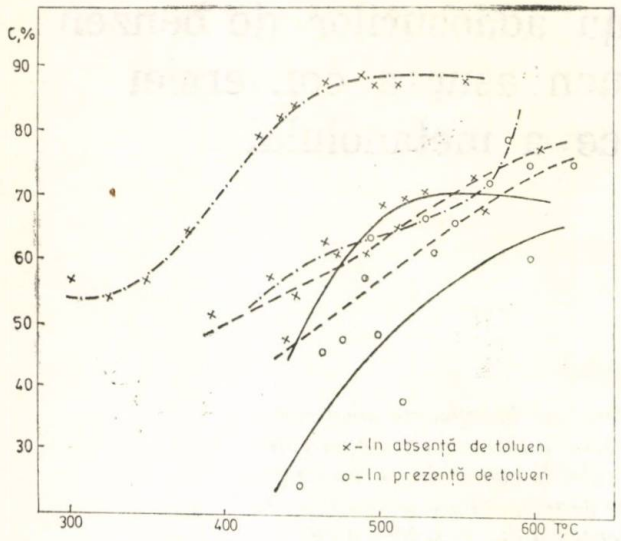


Fig. 1. Dependența de temperatură a conversiei metanolului, în prezență și în absență de toluen, la diferite viteze spațiale:
——— 1,58 h^{-1}; — — — 12,4 h^{-1}; —·—·— 9,6 h^{-1}

unde se observă că, la viteze spațiale mai mari, variația conversiei cu temperatura urmează o curbă monotonă, în timp, ce, la viteza volumară cea mai mică, curba în formă de S obținută este caracteristică reacțiilor care prezintă fenomenul de autoaccelerare. Se observă, totodată, că la viteza volumară cea mai mică valorile conversiei sînt cele mai ridicate.

În toate cazurile studiate, se observă că, în prezența toluenului, valorile conversiei metanolului sînt mai coborîte.

Principalele produse de reacție sînt: metanul, etena, propena, dimetileterul și, în cantități mici, la conversii și temperaturi ridicate, 1-butena.

Randamentul în dimetileter este mai ridicat decît al celorlalte produse, atît în prezență, cît și în absență de toluen, păstrîndu-și caracterul de produs primar al reacției chiar și la conversii mai ridicate.

Randamentele în etenă și propenă sînt comparabile între ele, fiind cu un ordin de mărime mai coborîte decît cel al dimetileterului, în absență și în prezență de toluen.

În prezența toluenului, randamentele etenei și propenei sînt mai mici, după cum se observă din figura 2, unde această dependență este mai evidentă, fiind viteza spațială cea mai mică.

B. Conversia metanolului cu adaos de benzen

Variația conversiei metanolului cu temperatura, în prezență și în absență de benzen, pentru cele trei viteze spațiale utilizate, este redată în figura 3. Din examinarea acestei figuri, se constată că, în prezență de benzen, valorile conversiei sînt mai coborîte decît cele obținute în absență de adaos inițial. Ca și în cazul toluenului, la viteza spațială cea mai coborîtă, variația conversiei cu temperatura nu este monotonă, ambele curbe avînd forma unui S alungit, caracteristic reacțiilor care prezintă fenomenul de autoaccelerare.

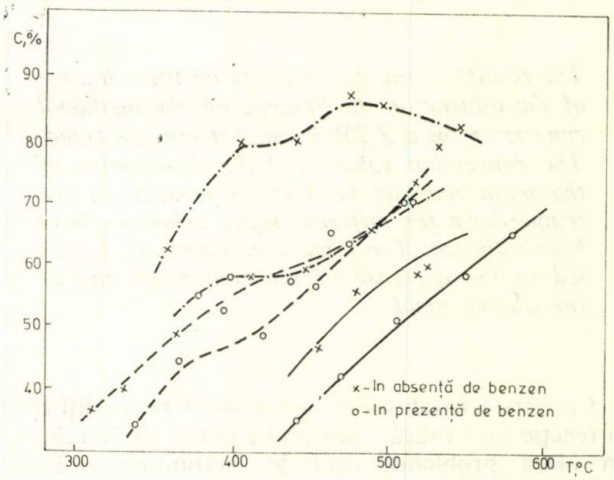


Fig. 3. Dependența de temperatură a conversiei metanolului, în prezență și în absență de benzen, la diferite viteze spațiale:
——— 12,8 h^{-1}; — — — 9,1h^{-1}; —·—·— 7,7 h^{-1}

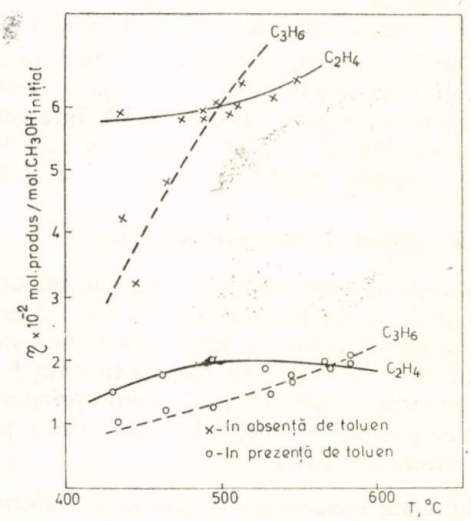


Fig. 2. Dependența de temperatură a randamentelor etenei și propenei, în prezență și în absență de toluen, la viteza spațială 9,6 h^{-1}.

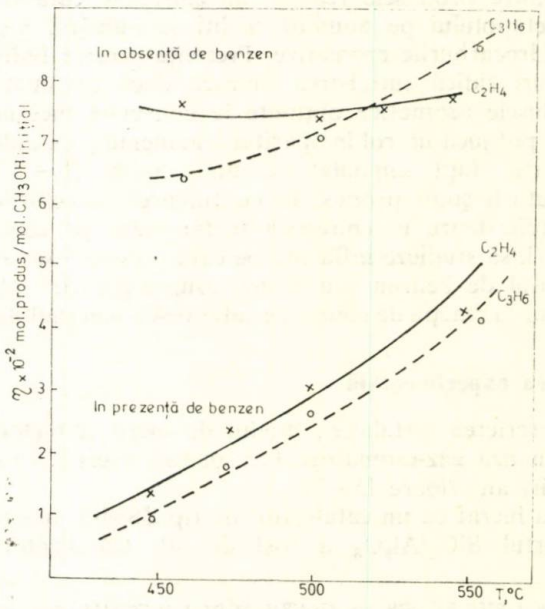


Fig. 4. Dependența de temperatură a randamentelor etenei și propenei, în prezență și în absență de benzen, la viteza spațială 12,8 h^{-1}.

Şi în cazul utilizării benzenului ca adaos iniţial, randamentele în etenă şi propenă sînt comparabile, fiind cu un ordin de mărime mai ridicate decît cel în butene. Randamentele acestor produse sînt mai coborîte în experienţele efectuate în prezenţa benzenului, fapt ilustrat şi de figurile 4, 5, 6. Această comportare este evidenţiată cel mai bine în cazul vitezei spaţiale celei mai mici (fig. 6), deoarece timpul de contact mai mare permite efectuarea mai multor etape consecutive de reacţie.

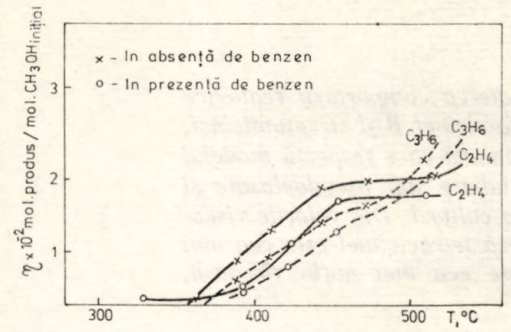


Fig. 5. Dependenţa de temperatură a randamentelor etenei şi propenei, în prezenţă şi în absenţă de benzen, la viteza spaţială 9,1 h^{-1}.

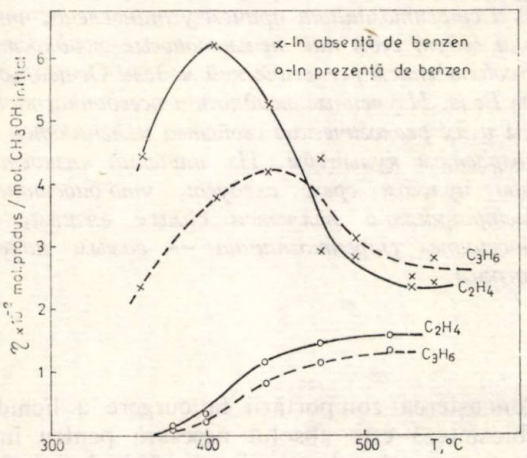


Fig. 6. Dependenţa de temperatură a randamentelor etenei şi propenei, în prezenţă şi în absenţă de benzen, la viteza spaţială 7,7 h^{-1}.

Problema fundamentală a reacţiei de conversie catalitică a metanolului o constituie formarea primei legături C—C. Din datele obţinute pînă în prezent, rezultă că etena se poate forma pe una din următoarele căi de reacţie:

1) direct din metanol [18];

2) din metanol şi catena laterală a toluenului [14];

3) cu participarea grupărilor CH din nucleul benzenic [14].

În cazul experienţelor efectuate cu adaos de benzen, cea de-a doua cale de reacţie este exclusă.

În cazul experienţelor efectuate în prezenţă de toluen, există două posibilităţi de participare a toluenului în reacţie:

a) fie prin mărirea catenei laterale cu obţinerea de etilbenzen şi ruperea ulterioară a catenei cu formare de etenă;

b) fie prin alchilare cu metilul din metanol cu formare de xileni, *p*-xilenul fiind majoritar.

În ceea ce priveşte rolul acidităţii în reacţiile de alchilare şi disproporţionare, există păreri controversate, unii autori susţinînd necesitatea existenţei centrilor acizi slabi în reacţie [19, 20], iar alţii, necesitatea existenţei centrilor acizi puternici [21].

Rezultatele prezentate nu permit opţiunea pentru una din cele două ipoteze, în felul acesta, calea a doua de reacţie fiind exclusă ca posibilă.

În cazul în care cea de-a treia cale de reacţie ar fi posibilă, ar urma ca randamentul etenei în prezenţa adaosurilor iniţiale de aromate să fie mai ridicat, datorită aportului grupărilor CH din nucleul benzenic, ceea ce nu se observă experimental.

Probabil că structura poroasă, respectivă, forma şi dimensiunile canalelor care determină „selectivitatea de formă" [22], ar putea constitui o explicaţie în acest caz.

Deci, şi cea de-a treia cale de reacţie pare puţin probabilă în experienţele descrise.

Etena pare să se formeze direct din metanol, randamentele depinzînd de tipul de catalizator folosit.

În concluzie, experienţele de conversie a metanolului pe un catalizator zeolitic specific pentru olefine, cu adaos de toluen sau benzen, au condus la scăderea conversiei şi randamentului în olefine.

Bibliografie

1. CHEN, N.Y. şi REAGAN, W.J., J. Catal., **59**, 1979, p. 123.
2. ONO, Y, IMAI, E. şi MORI, T., Z. Phys. Chem., **115**, 1979, p. 99.
3. ONO, Y. şi MORI T., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **77**, 1981, p. 2209.
4. SAYED, M.B. şi COONEY, R. P., Austr. J. Chem., **35**, 1982, p. 2983.
5. POP, GR., IOSIF I., BOZEŞANU, M. şi IONESCU, N. I., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, 1984, p. 1078.
6. IONESCU, N. I., ALBU, B., IOSIF I., BOZEŞANU, M., MUSCA, G. şi POP, GR., React. Kin. Catal. Lett, **28**, 1985, p. 437.
7. POP, GR., BOZEŞANU, M., IONESCU, N. I., IOSIF, I. şi MUSCA, G. Rev. Roum. Chim., **32**, 1987, p. 533.
8. ANDERSON, J. R., FOGER, K., MOLE, T., PRAJADHYAKSHA, R. A. şi SANDERS, J. V., J. Catal. **58**, 1979, p. 114.
9. ANDERSON, J. R., MOLE, T. şi CHRISTOV, V., J. Catal., **61**, 1980, p. 477.
10. MOLE, T. şi WHITESIDE, J. A., J. Catal., **75**, 1982, p. 284.
11. KAEDING, W. W., CHU, C., YOUNG, L. B., WEINSTEIN, B. şi BUTTER, S. A., J. Catal., **67**, 1981, p. 159.
12. DESSAU, R. M. şi LA PIERRE, R. B., J. Catal., **78**, 1982, p. 136.
13. MOLE, T., WHITESIDE, J. A. şi SEDDON, D., J. Catal., **82**, 1983, p. 261.
14. MOLE, T., BETT, G. B. şi SEDON, D., J. Catal., **84**, 1983, p. 435.
15. PINES, H., J. Catal., **93**, 1985, p. 205.
16. MOLE T. şi SEDDON, D., J. Catal., **93**, 1985, p. 207.
17. CHEN, N. Y., J. Catal, **114**, 1988, p. 17.
18. CHANG, C. D., Catal. Rev. Sci. Eng., **26**, 1984, p. 323.
19. CVETANOVICI, R. J. şi AMENOMIYA, Y., Adv. Catal., **17**, 1967, p. 103.
20. HALGERI, A. B., React. Kin. Cat. Lett., **9**, 1978, p. 356.
21. KAEDING, W. W., CHU, C., YOUNG, L. B. şi BUTTER, S. A., J. Catal., **69**, 1981, p. 392.
22. KAEDING, W. W., J. Catal., **114**, 1988, p. 271.

Intrat în redacţie: 27.VII.1989

MARIA GAVRILESCU
RODICA ROMAN
VIRGINIA ASANDULUI
ALEXANDRU SAUCIUC

Reologia lichidelor de biosinteză a antibioticelor

C.Z.: 532.135:615.777/.77

Sînt prezentate rezultatele obţinute la studierea comportării reologice a lichidelor de biosinteză a tetraciclinei, rifamicinei B şi streptomicinei, constatîndu-se că au o comportare nenewtoniană care respectă modelul reologic Ostwald- de Waele. Lichidele studiate sînt pseudoplasate şi îşi modifică proprietăţile reologice cu vîrsta culturii. Din valorile viscozităţii la forfecare zero rezultă că biosinteza tetraciclinei este cea mai vîscoasă, iar biosinteza streptomicinei este cea mai puţin vîscoasă.

The paper presents the results of the study of the rheological behaviour of the tetracycline, rifamycine B and streptomycine biosynthesis liquids. These liquids have a non-newtonian behaviour which follows the Ostwald-de-Waele model. The studied liquids are pseudoplastic and alter their rheological properties with the culture age. The values of the initial newtonian viscosity show that the tetracycline biosynthesis is the most viscous, while the streptomycine biosynthesis is the least viscous.

Описываются результаты, полученные при изучении реологического поведения жидкостей при биосинтезе тетрациклина, рифамицина В и стрептомицина причем установлено, что они ведут себя как неньютоновые жидкости с соблюдением реологической модели Оствальд-де Веле. Изученные жидкости псевдопластичны и их реологические свойства изменяются с возрастом культуры. Из значений вязкости при нулевом срезе следует, что биосинтез тетрациклина является самым вязким, а биосинтез стрептомицина — самым маловязким.

Lichidele de biosinteză a antibioticelor sînt medii complexe care conţin nutrienţi, biomasa microbială şi produsele de biosinteză. Prin urmare, va exista o variaţie largă a proprietăţilor reologice ale lichidelor de biosinteză a antibioticelor care afectează direct comportarea masei agitate, transferul de căldură şi de masă, avînd, deci, o profundă influenţă nu numai asupra desfăşurării procesului şi a rezultatelor sale, ci şi asupra răspunsului senzorilor utilizaţi pentru indicare şi control. În plus, proprietăţile reologice ale lichidelor de biosinteză au un rol important în operaţiile de izolare—purificare.

Studiul reologiei mediilor de biosinteză este o problemă complexă avînd în vedere larga diversitate de tulpini producătoare şi de reţete de medii de cultură. Tendinţa de îmbogăţire continuă a mediilor de cultură a microorganismelor producătoare de antibiotice, în căutarea de performanţe în producţie, influenţează procesul de transfer de masă al oxigenului spre microorganismele care respiră.

Ing. MARIA GAVRILESCU, ing. RODICA ROMAN, ing. VIRGINIA ASANDULUI şi ing. ALEXANDRU SAUCIUC, Institutul Politehnic — Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Cunoaşterea comportării la curgere a lichidelor de biosinteză este absolut necesară pentru înţelegerea fenomenelor de transfer de căldură şi de masă implicate în proiectare, transpunere la scară şi operare.

În literatura de specialitate sînt prezentate date privind reologia lichidelor de biosinteză, dar acestea sînt deseori contradictorii [1, 2]. Deindoerfer şi West [3] au examinat comportarea lichidului de biosinteză a microorganismului *Penicillium Chrysogenum.* şi au găsit o comportare ce urmează modelul legii puterii. Saoth [4] a corelat comportarea lichidului de biosinteză a kanamicinei cu modelul Bingham. Comportarea de corp Bingham a fost găsită de Solomon şi Weston [5] pentru lichidul de biosinteză a penicilinei. Roels şi colaboratorii [6] au ajuns la concluzia că ecuaţia Casson este un model mai adecvat decît modelul legii puterii sau de corp Bingham pentru comportarea reologică a mediului de *Penicillium Chrysogenum.* Deindoerfer şi Gaden [7] au constatat o creştere a viscozităţii aparente cu vîrsta pentru lichidul de biosinteză a penicilinei, chiar în faza finală a biosintezei, cînd concentraţia micelială este aproximativ

constantă, probabil, datorită modificării morfologiei sau a concentrației metabolitului secundar. Influența reologiei și a microstructurii mediului capătă o pondere deosebită în procesul difuziunii, fenomen care stă la baza procesului de transfer de masă, deoarece modificarea reologiei mediului de cultivare produce modificări importante în reținerea gazului.

Măsurătorile exacte și înțelegerea proprietăților reologice ale lichidelor de biosinteză a antibioticelor în corelație cu fenomenele de transfer de căldură, masă și impuls prezintă o importanță deosebită pentru succesul controlului și al interpretării experimentelor, pentru transpunere la scară, realizarea proceselor de biosinteză asistate de calculator, interpretarea corectă a răspunsului senzorilor, creșterea randamentului și a productivității, proiectarea și operarea echipamentelor la scară industrială [8].

În această lucrare s-a inițiat un studiu reologic al lichidelor de biosinteză a antibioticelor, examinîndu-se proprietățile reologice ale lichidelor de biosinteză a tetraciclinei, rifamicinei B și streptomicinei.

Partea experimentală

Comportarea reologică a mediilor luate în studiu a fost determinată cu ajutorul unui reoviscozimetru semiautomat RHEOTEST-2, utilizînd domeniul I de sensibilitate, 50 ml lichid de cultură, cu cilindrul rotitor S3 la temperatura de 25°C. Constanta pentru cilindrul S3 și treapta I de sensibilitate este $Z = 8{,}34$ dyn/cm^2. Pentru fiecare din cele 12 viteze de forfecare teoretice caracteristice cilindrului interior S3 se citește la aparat valoarea reprezentînd unghiul de rotație al arcului de măsurare α și valoarea frecvenței curentului. Cu ajutorul acestor valori se calculează viteza de forfecare:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_t \cdot \frac{\nu}{50} \quad (s^{-1}) \qquad (1)$$

și tensiunea de forfecare:

$$\tau = \alpha \cdot Z \quad (dyn/cm^2) \qquad (2)$$

Reprezentarea în coordonate dublu logaritmice a dependenței $\tau = f(\dot{\gamma})$ permite determinarea indicelui de consistență K și a indicelui de curgere, n, considerînd că lichidele respectă legea reologică a puterii (Ostwald-de Waele):

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \qquad (3)$$

în care:

τ este tensiunea de forfecare, dyn/cm^2;
γ — viteza de forfecare, s^{-1};
K — indicele de consistență, dyn·s^{-n}·cm^{-2};
n — indicele de curgere.

Pentru determinarea valorilor K și n din ecuația (3) a fost întocmit un program de calculator în limbaj BASIC, executabil pe orice microcalculator care posedă interpretor de limbaj BASIC.

Prin combinarea ecuației care definește viscozitatea aparentă:

$$\eta_a = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_{yx}} \qquad (4)$$

cu ecuația legii puterii (3) și omițînd indicii parametrilor de solicitare, se obține expresia viscozității aparente sub forma:

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1} \qquad (5)$$

Viscozitatea aparentă η_a se calculează în programul BASIC pentru fiecare valoare a vitezei de forfecare.

Comportarea reologică a lichidelor luate în studiu s-a determinat pe parcursul unui ciclu de biosinteză la diferite vîrste ale culturii.

Rezultate și discuții

În urma determinărilor efectuate s-a constatat că, în condiții izoterme, viscozitatea lichidelor de biosinteză a tetraciclinei, rifamicinei B și streptomicinei nu este constantă, ci depinde de parametrii solicitării, așa cum reiese din figura 1, fapt ce atestă comportarea nenewtoniană.

De asemenea, lichidele de biosinteză studiate respectă modelul reologic al legii puterii cu un coeficient de corelare mai mare de 0,960 și un coeficient de determinare peste 0,930.

Valoarea indicelui de curgere are valori sub 1 în toate cazurile, deci lichidele sînt pseudoplaste și, așa cum indică de altfel și figura 1, viscozitatea aparentă scade cu creșterea vitezei de forfecare.

În tabelul 1 sînt prezentați parametrii reologici ai lichidelor de biosinteză a tetraciclinei, rifamicinei B și streptomicinei (K, dyn·s^{-n}·cm^{-2}, n) la diferite

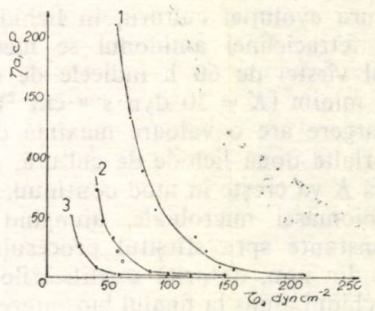


Fig. 1. Variația viscozității aparente, η_a cu tensiunea de forfecare τ:
1 — la biosinteza tetraciclinei (vîrsta culturii $t = 140$ h); *2* — la biosinteza rifamicinei B (vîrsta culturii $t = 120$ h); *3* — la biosinteza streptomicinei (vîrsta culturii $t = 150$ h).

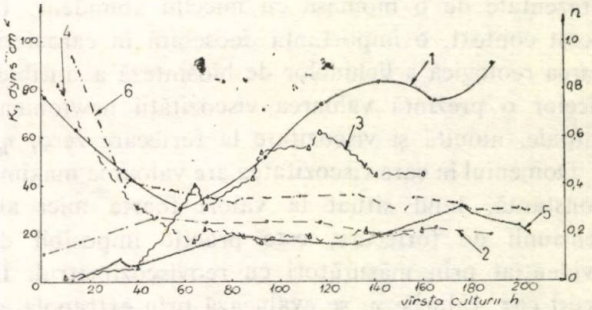


Fig. 2. Variația indicelui de consistență K și a indicelui de curgere n cu vîrsta culturii:
1 — K la biosinteza tetraciclinei; *2* — n la biosinteza tetraciclinei; *3* — K la biosinteza rifamicinei B; *4* — n la biosinteza rifamicinei B; *5* — K la biosinteza streptomicinei; *6* — n la biosinteza streptomicinei.

Tabelul 1

PARAMETRII REOLOGICI AI LICHIDELOR DE BIOSINTEZĂ A TETRACICLINEI, RIFAMICINEI B ŞI STREPTOMICINEI ŞI COEFICIENŢII DE CORELARE ŞI DETERMINARE

Tetraciclina					Rifamicina B					Streptomicina				
t	K	n	R	R^2	t	K	n	R	R^2	t	K	n	R	R^2
0	30,71	0,11	0,997	0,994	10	2,65	0,82	0,990	0,980	13	0,21	0,95	0,987	0,974
22	6,07	0,29	0,990	0,980	40	6,66	0,32	0,964	0,929	33	9,14	0,39	0,982	0,964
70	35,46	0,24	0,980	0,960	64	41,46	0,18	0,992	0,984	81	20,38	0,34	0,988	0,976
94	52,36	0,26	0,960	0,992	88	44,06	0,205	0,987	0,974	109	17,94	0,37	0,984	0,968
118	74,23	0,25	0,983	0,966	92	55,06	0,185	0,982	0,964	133	16,75	0,39	0,990	0,980
142	83,13	0,21	0,980	0,960	116	63,84	0,18	0,982	0,964	153	23,84	0,32	0,994	0,988
166	73,88	0,23	0,971	0,943	140	45,72	0,23	0,990	0,980	177	32,70	0,34	0,995	0,990
190	89,54	0,20	0,970	0,941	160	46,90	0,24	0,997	0,994	201	24,99	0,33	0,999	0,998

vîrste ale culturii (t, h) şi coeficienţii de corelare, R şi de determinare, R^2.

Din reprezentarea grafică a indicelui de consistenţă K şi a indicelui de curgere, n în funcţie de vîrsta culturii (fig. 2), se constată următoarele aspecte: lichidul de cultură a tetraciclinei, care conţine iniţial amidon, prezintă în primele ore de biosinteză o valoare ridicată a indicelui de consistenţă (în mediul iniţial $K = 80$ dyn·s^{-n}·cm^{-2}), spre deosebire de lichidele de cultură a rifamicinei B şi streptomicinei, care nu conţin amidon şi pentru care valoarea iniţială a indicelui de consistenţă este sub 5 dyn·s^{-n}·cm^{-2}. Corelat cu aceasta, indicele de curgere are o valoare mică la începutul biosintezei tetraciclinei (circa 0,1) şi în jurul valorii de 0,9 pentru streptomicină şi rifamicina B.

Pe măsura evoluţiei culturii, în lichidul de biosinteză a tetraciclinei amidonul se metabolizează şi în jurul vîrstei de 60 h indicele de consistenţă atinge un minim ($K = 30$ dyn·s^{-n}·cm^{-2}), iar indicele de curgere are o valoare maximă de 0,29. În cazul celorlalte două lichide de cultură, indicele de consistenţă K va creşte în mod continuu, pe măsura creşterii biomasei microbiale, ajungînd la valori relativ constante spre sfîrşitul procesului, cînd K va scădea din nou, datorită modificărilor morfologice din lichidul ajuns la finalul biosintezei.

Indicele de curgere n rămîne după vîrsta de 60 h, relativ constant la valori de aproximativ 0,23 pentru tetraciclină, 0,2 pentru rifamicina B şi 0,35 pentru streptomicină.

Astfel, problemele reologice pe care le prezintă mediul iniţial sînt minore în comparaţie cu cele prezentate de o biomasă cu miceliu abundent. În acest context, o importanţă deosebită în caracterizarea reologică a lichidelor de biosinteză a antibioticelor o prezintă valoarea viscozităţii newtoniene iniţiale, numită şi viscozitate la forfecare zero, η_0.

Domeniul în care viscozitatea are valoarea maximă constantă, fiind situat la valori foarte mici ale tensiunii de forfecare, este practic imposibil de evidenţiat prin măsurători cu reoviscozimetrul. În acest caz, valorile η_0 se evaluează prin extrapolarea dependenţei $\eta(\tau)$ şi nu $\eta(\dot{\gamma})$. Pentru o exactitate cît mai bună a extrapolării se aleg domenii de variaţie puternică a viscozităţii [9].

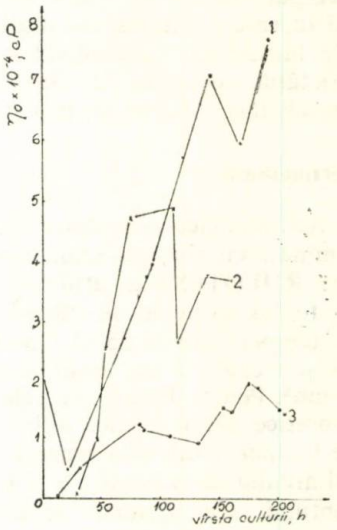


Fig. 3. Variaţia viscozităţii la forfecare zero cu vîrsta culturii: *1* — biosinteza tetraciclinei; *2* — biosinteza rifamicinei B; *3*— biosinteza streptomicinei.

Reprezentarea grafică a dependenţei $\log \eta = f(\tau)$ este mai convenabilă din acest punct de vedere, presupunînd o variaţie exponenţială a viscozităţii de forma:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(-b\tau) \qquad (6)$$

O asemenea metodă s-a utilizat pentru determinarea viscozităţii newtoniene maxime a lichidelor de biosinteză a tetraciclinei, rifamicinei B şi streptomicinei la diferite vîrste ale culturii. Din reprezentarea grafică a viscozităţii newtoniene η_0 în funcţie de vîrsta culturii (fig. 3), se constată faptul că biosinteza tetraciclinei este cea mai vîscoasă, η_0 atingînd după vîrsta culturii de 150 h valori de peste 75 000 cP, iar lichidul de biosinteză a streptomicinei este mai puţin vîscos, valoarea maximă pentru η_0 fiind de circa 20 000 cP. La biosinteza rifamicinei B, cea mai mare valoare a lui η_0 este de circa 50 000 CP.

Deci, reologia lichidelor de biosinteză luate în studiu este afectată de compoziţia mediului iniţial şi de modificările sale datorită creşterii culturii microbiene, a morfologiei biomasei şi a elaborării de antibiotic.

Concluzii

1. S-au studiat proprietăţile reologice a trei lichide de biosinteză a antibioticelor—tetraciclină, rifamicină B şi streptomicină—şi s-a constatat că acestea au o comportare nenewtoniană, urmînd modelul reologic al legii puterii a lui Ostwald-de Waele cu un coeficient de corelaţie de peste 0,96 şi un coeficient de determinare de peste 0,93.

2. Valoarea subunitară a indicelui de curgere şi faptul că viscozitatea aparentă scade cu creşterea parametrilor solicitării atestă faptul că lichidele de biosinteză studiate sînt pseudoplastice.

3. Lichidul de biosinteză a tetraciclinei, care conţine iniţial amidon, prezintă un indice de consistenţă K ridicat, iar pe măsură ce microorganismele cresc ele degradează amidonul şi modifică reologia mediului. Lichidele de biosinteză a streptomicinei şi rifamicinei B, care nu conţin amidon, au iniţial un indice de consistenţă redus, care creşte pe măsura acumulării biomasei.

4. Valorile vîscozităţii la forfecare zero indică faptul că biosinteza tetraciclinei este cea mai vîscoasă, iar biosinteza steptomicinei este cea mai puţin vîscoasă.

5. Datorită caracterului lor nenewtonian lichidele de biosinteză a antibioticelor prezintă dificultăţi majore în ceea ce priveşte difuziunea oxigenului necesar respiraţiei microbiene şi un studiu complet trebuie să coreleze aceste caracteristici cu transferul oxigenului şi parametrii procesului.

Bibliografie

1. TUFILLE, M. şi PINHO, F. Biotechnol. Bioeng. 12, nr. 6, 1970, p. 849.
2. JARAI, M., GYÖRY, E. şi TOMBOR, J. Biotechnol. Bioeng., 11, nr.4, 1969, p. 605.
3. DEINDOERFER, F. H. şi WEST, J. M. Adv. Appl. Microbiol. 2, nr. 2, 1960, p. 265.
4. SAOTH, K., J. FERMENT. Technol., 39, nr. 3, 1961, p. 517.
5. SOLOMON, G. L. şi WESTON, G. O., Biotechnol. Bioeng. 3, nr. 1, 1961, p. 1.
6. ROELS, J. A., van den BERG, J. şi von KEN, R. M., Biotechnol. Bioeng. 15, nr. 2, 1974, p. 201.
7. DEINDOERFER, F. H., şi GADEN, F. L., Appl. Microbiol. 3, nr. 2, 1955, p. 253.
8. CHARLES, M., „Advances in Biochemical Engineering", 8, Ed. Springer, Berlin-Heidelberg, New-York, 1978, p. 4.
9. LUNGU, M., Teză de doctorat, Inst. Politehnic—Iaşi, 1985.

Intrat în redacţie: 23.XI.1988

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC

Brevet nr. 96797

Conform procedeului descris, acidul 2-etilhexanoic se obţine prin oxidarea 2-etilhexanalului. Reacţia se realizează în benzen, la o concentraţie maximă în produs finit de 30%, la temperaturi cuprinse între 50 şi 60°C, la viteze volumare de peste 0,3 m^3 amestec lichid/m^3 volum de reacţie/h în prezenţa octoatului de mangan, drept catalizator, în concentraţie de 300 p.p.m., în reactoare cu contactare gaz—lichid, prin barbotare şi cu amestecare perfectă, asigurată prin recircularea externă a masei de reactanţi într-un raport de maximum 10/1 faţă de zestrea de lichid din reactor.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje.

— selectivitate superioară, apropiată de cea teoretică ;

— productivitate sporită a sistemului de reacţie cu peste 250% ;

— aplicabilitate directă în instalaţii existente, cu completări fără investiţii substanţiale.

Cerere de brevet nr. 127123
Data înregistrării: 23.02.87
Data publicării: 23.05.89
Int. Cl⁴.: C07C51/235; C07C53/126
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti
Titular: Centrul de Chimie, Rîmnicu-Vîlcea

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI LIANT PENTRU TEXTILE NEŢESUTE

Brevet nr. 97128

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui liant acrilic autoreticulabil, utilizat la consolidarea chimică a textilelor neţesute, folosite ca inserţii în industria confecţiilor.

Conform procedeului descris, se supune copolimerizării în emulsie, în modul cunoscut, un amestec de monomeri constituit din 40—60% acrilat de etil, 20—5% acrilat de butil, 38—31% acrilonitril şi 2—4% N-metilolacrilamidă.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un liant acrilic autoreticulabil cu o bună stabilitate chimică şi mecanică;

— filmul realizat la temperatura de 25°C este continuu, dur, transparent, cu absorbţie redusă de apă, rezistent la solvenţi organici şi are o bună capacitate de consolidare a textilelor neţesute.

Cerere de brevet nr. 126044
Data înregistrării: 22.12.1986
Data publicării: 01.06.89
Int. Cl⁴.: C08F2/10; C08F220/18; D04H1/58
Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaş, judeţul Sibiu
Titular: Întreprinderea Chimică — Rîşnov, judeţul Braşov

NICOLAE VOICULESCU

Mecanismul obținerii organohalogenosilanilor prin sinteză directă

I. Starea activă a catalizatorului

C.Z.: 66.097.3:546.281

Este prezentată, într-o formă unitară, activitatea catalizatorului utilizat la sinteza directă a organohalogenosilanilor. Se evidențiază faptul că cel mai bun catalizator folosit la obținerea organohalogenosilanilor este cuprul. Deși mecanismele de reacție, radicalic și ionic, diferă între ele în privința formei active a catalizatorului, ambele cer ca siliciul și cuprul să fie amestecate la nivel atomic. O atenție deosebită s-a acordat stării active a catalizatorului, faza η, și a acțiunii acestuia la obținerea celor mai importanți precursori ai siliconilor.

The activity of the catalyst for the direct synthesis of the organohalogene-silanes is presented. The best catalyst for the obtaining of the organohalogenesilanes was proven to be the copper. Although the radical and ionic reaction mechanisms differ from one another as regards the active state of the catalyst, both require the mixture of the copper and of the silicon at an atomic level. Special attention has been, paid to the active state of the catalyst, η phase, and to its role in the obtaining of the most important precursors of the silicones.

В исчерпывающей форме описана активность катализатора используемого для прямого синтеза органогалогенсиланов. Подчеркивается тот факт, что лучшим катализатором используемым при получении органогалогенсиланов является медь. Несмотря на то, что ионный и радикальный механизмы реакции отличаются друг от друга в смысле активной формы катализатора, в обоих случаях кремний и медь должны быть смешаны на атомном уровне. Особое внимание было уделено активному состоянию катализатора, фазе η ее роли при получении важнейших предшественников силиконов.

Mecanismul reacției dintre amestecul de contact siliciu—cupru și halogenuri organice a constituit subiectul a numeroase studii [1—10]. Descoperirea efectului catalitic al unor metale, în special al cuprului, în cazul sintezei directe a organohalogenosilanilor a ridicat, imediat, problema mecanismului de reacție. În absența catalizatorului, reacția dintre siliciu și halogenura organică începe fie numai odată cu introducerea acidului clorhidric, fie la temperatură ridicată, cînd are loc descompunerea halogenurii organice cu formare de acid clorhidric [5]. Astfel, în studiul mecanismului de formare a organohalogenosilanilor, transferul clorului la siliciu prezintă o importanță deosebită.

Descrierea detaliată a intimității fiecărei etape de transformare în cazul sintezei directe a organohalogenosilanilor, cu excepția derivaților metil, este speculativă, datorită lipsei de date referitoare la intermediarii care apar și care se consumă în diferite etape ale reacției, la legăturile chimice care se desfac și se refac în timpul procesului, la natura exactă și modul cum acționează catalizatorul. Este posibil ca mecanismul de formare a altor organoclorosilani să fie destul de asemănător cu cel al metilclorosilanilor.

Pentru ușurarea prezentării, în cele ce urmează, halogenura organică va fi desemnată prin R—*X*, unde *X*, cel mai adesea, va fi Cl, iar R, un radical alchil (—CH_3, —C_2H_5, $CH_2=CH$—, $CH_2=CH—CH_2$— etc.) sau aril (cel mai important fiind —C_6H_5). Acolo unde mecanismul se abate de la prezentarea generală se vor indica factorii sau elementele de detaliu.

Se pare că cea mai mare probabilitate de desfășurare a reacției în sistemul R*X*/Si/Cu este pe suprafața aliajului Si-Cu. Acțiunea catalitică a cuprului se evidențiază prin creșterea vitezei de reacție și selectivitate. Teoretic, poate avea loc un număr mare de reacții, dar numai cîteva din ele au loc și în practică. Problema principală este care din aceste reacții participă la formarea produselor de bază, adică R_2SiCl_2, $RSiCl_3$, R_3SiCl, $RSiHCl_2$ etc. Compoziția amestecului de produse este determinată de mai mulți factori: procedeul utilizat, compoziția și metoda de preparare a amestecului de contact, temperatura și durata procesului [5].

Chim. NICOLAE VOICULESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

Se presupune că halogenura organică R*X* este chemisorbită pe amestecul de contact, avînd loc ruperea legăturii C—Cl şi legarea clorului la siliciu. La stabilirea rolului catalitic al cuprului în reacţia monoclorobenzenului cu amestecul de contact Si—Cu, apare o dificultate suplimentară determinată de tăria mai mare a legăturii C—Cl din derivaţii cloruraţi aromatici [11]. Legătura C—Cl din clorobenzen este slab reactivă, deoarece, prin rezonanţă, ea capătă un caracter parţial de dublă legătură. Pe de altă parte, în arilhalogenosilani, legătura C—Si, este puternic stabilizată prin interacţiunea dintre electronii 2p ai nucleului aromatic şi orbitalii 3d ai atomului de siliciu [12—15]. Această stabilizare se reflectă, de exemplu, în stabilitatea termică mai mare a arilsiloxanilor. În plus, afinitatea siliciului pentru clor este ilustrată şi de valoarea tăriei legăturii Si—Cl, de 85 kcal/mol, faţă de 58 kcal/mol pentru legătura Si—C.

Starea activă a catalizatorului

Activitatea catalitică a cuprului este dovedită în sinteza multor organohalogenosilani. În practică, se afirmă că atomul de cupru participă la aceste reacţii sub forma unei combinaţii intermetalice de tipul Cu_3Si, care rezultă din reducerea clorurii cuproase cu siliciu, la temperaturi de 250—300°C, sau din cupru elementar şi siliciu, la temperaturi mai mari de 1 000°C [11]. Cuprul metalic liber nu este numai inactiv, ci chiar dăunător reacţiei, deoarece facilitează descompunerea halogenurii organice, cu formarea unor derivaţi bogaţi în clor şi cu depunere de carbon. Prezenţa cuprului sub formă de aliaj SiCu este esenţială pentru conversia siliciului în organoclorsilani.

Mecanismele prezentate în literatură diferă în privinţa formei active a catalizatorului. Mecanismul radicalic necesită prezenţa cuprului în stare liberă, deci el trebuie să se afle în vecinătatea siliciului. Celălalt mecanism, mecanismul ionic, implică adsorbţia halogenurii organice pe suprafaţa aliajului SiCu. Mecanismele diferă în orientarea adsorbţiei, dar ambele cer ca siliciul şi cuprul să fie amestecate la nivel atomic.

Unirea cuprului cu siliciul se poate realiza pe mai multe căi:

— alierea cuprului cu siliciu, prin topire;

— presarea amestecurilor de pulberi de siliciu şi cupru, urmată de sinterizarea brichetelor în curent de hidrogen;

— tratarea pulberii de siliciu cu clorură cuproasă, la temperaturi de 200—400°C [16];

— precipitarea cuprului pe siliciu metalic din soluţii apoase [17];

— încălzirea amestecurilor de pulberi de siliciu şi cupru în prezenţa unor promotori ($ZnCl_2$, $CdCl_2$), în atmosferă de azot, la 450°C [11].

Este destul de greu de a stabili forma activă în amestecul de contact, deoarece cuprul, clorura cuproasă, faza η şi siliciul sînt tot timpul prezenţi şi încă nu s-a găsit o relaţie între compoziţia amestecului de contact şi cea a amestecului de produse obţinute. Combinaţiile intermetalice, în timpul exploatării amestecului de contact, se găsesc, evident, în echilibru dinamic cu siliciul şi cuprul în stare pură. Numai cuprul, care este prezent sub formă de aliaj cu siliciul, şi anume faza η, este un catalizator activ în sinteza directă, motiv pentru care se va încerca convertirea cuprului sub această formă de aliere. Încălzirea, în atmosferă inertă, a amestecului de contact format din siliciu şi clorură cuproasă duce imediat la formarea fazei η [18]. Proprietăţile acestui amestec de contact pot fi îmbunătăţite prin transformarea cuprului liber, care mai este prezent în masa de contact, în fază η, prin încălzirea amestecului de contact la temperatura de 400°C.

Investigarea prin microscopie în lumină polarizată a suprafeţelor granulelor de siliciu, după reacţia cu clorura cuproasă (adică în forma în care amestecul de contact este prezent în prima etapă a sintezei), a arătat că particulele de siliciu sînt parţial acoperite cu un strat de aliaj Cu_3Si, faza η, care, la rîndul lui, este parţial acoperit cu un strat subţire de cupru liber, care nu a fost convertit în fază η. Studii cu raze X au indicat că amestecul de contact este format din siliciu, fază η, şi cantităţi mici de cupru liber depuse pe suprafaţa exterioară a fazei η. Cuprul liber dispare, în întregime, în timpul sintezei fie prin convertire în fază η, fie prin abraziune şi antrenare [18]. Creşterea reactivităţii amestecului de contact şi descreşterea vitezei de formare a produselor secundare pot fi atribuite disparţiei cuprului liber.

Activitatea catalitică a fazei η depinde de faza de la suprafaţa de graniţă dintre siliciul elementar şi faza η, deoarece, prin această suprafaţă, atomii de siliciu difuzează pe suprafaţa exterioară a fazei η. Pe măsura consumării siliciului, are loc o îmbogăţire a suprafeţei solidului în granule de fază η şi, astfel, difuziunea atomilor de siliciu devine treaptă predominantă a vitezei de reacţie.

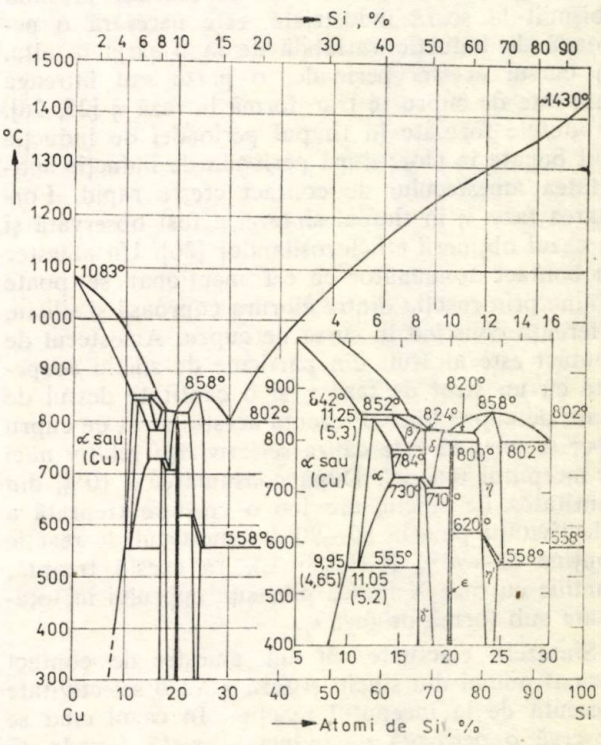


Fig. 1. Diagrama de fază pentru sistemul binar Cu—Si.

În figura 1 este prezentată diagrama de fază a sistemului binar CuSi cu aliajele posibile [19].

După cum se poate vedea, pe lîngă formarea compusului intermetalic Cu_3Si, faza η (24% atomi de siliciu), se mai formează faza ε (20% atomi de siliciu) şi faza γ (17% atomi de siliciu). Studiile de analiză termică diferenţială, de microscopie şi de determinări de conductibilitate relevă că pe lîngă faza η mai sînt încă două faze, η' şi η'', între care, se pare că există diferenţe de structură (fig. 2) [20—24]. Se face afirmaţia că trecerea fazei η în faza η' are loc rapid, în timp ce trecerea fazei η în η'' este mai înceată. Cu toate acestea, pînă în prezent, nu s-a putut face nici o diferenţiere a fazelor prin difracţie cu raze X. Întrucît nu se cunoaşte care formă este prezentă în amestecul de contact, cînd se spune fază η se înţeleg toate cele trei forme de existenţă a acestei faze. Structura elementară a fazei η este, şi ea, destul de complicată şi controversată. Au fost determinate cîteva din distanţele interplanare ale fazei η [2]. Densitatea acestei faze este de 8,12 g/ml.

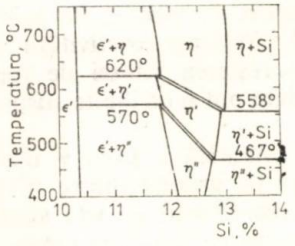


Fig. 2. Domeniul fazelor η şi ε în sistemul binar Cu—Si.

Cînd se adaugă cupru sub formă de pulbere peste siliciul granulat, aşa cum se procedează în mod obişnuit la scară industrială, este necesară o perioadă de inducţie variabilă de la o şarjă la alta. În cursul acestei perioade, o parte sau întreaga cantitate de cupru se transformă în fază η [25, 26]. Produsele formate în timpul perioadei de inducţie sînt bogate în clor; după perioada de inducţie activitatea amestecului de contact creşte rapid. Formarea fazei η în timpul sintezei a fost observată şi în cazul obţinerii etilclorosilanilor [26]. Un amestec de contact asemănător cu cel menţionat se poate obţine prin reacţia dintre clorura cuproasă şi siliciu, diferenţa constînd în sursa de cupru. Amestecul de contact este alcătuit din particule de siliciu acoperite cu un strat de fază η şi o cantitate destul de mare de cupru liber. Prezenţa acestui strat de cupru liber se pare că este cauza selectivităţii relativ mici la începutul reacţiei. După consumarea a 10% din cantitatea de siliciu, are loc o creştere treptată a selectivităţii pînă la 80—90% (amestecul de reacţie conţine 85—90% $(CH_3)_2SiCl_2$). În acestă treaptă, studiile cu raze X indică prezenţa cuprului în totalitate sub formă de fază η.

Sintezele efectuate cu un amestec de contact format numai din siliciu şi fază η au o selectivitate crescută de la începutul reacţiei. În cazul cînd se observă o perioadă de inducţie, există dovada că

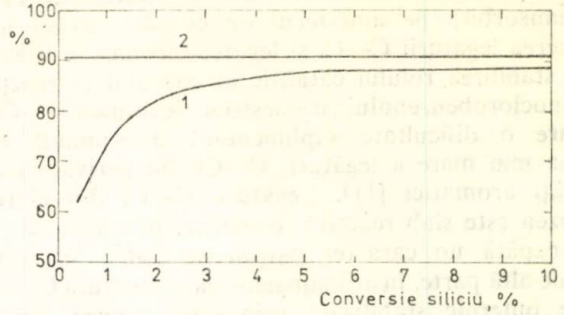


Fig. 3. Conţinutul de dimetildiclorosilan în reacţia clorurii de metil cu:

1 — amestec de contact cu cupru liber; *2* — amestec de contact fără cupru liber.

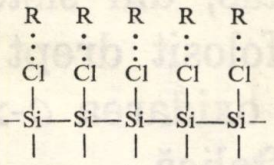
faza η a fost dezactivată fie de impurităţi, fie prin oxidare. Aspectele discutate sînt prezentate grafic în figura 3.

Un amestec de contact care conţine numai faza η (24,1% atomi de siliciu şi restul cupru), fără siliciu şi cupru liber, reacţionează uşor cu clorura de metil. Amestecul de contact format dintr-un aliaj eutectic cu 30% atomi de siliciu (particulele conţin pe lîngă faza η şi siliciu liber), prin tratare cu clorură de metil, duce la formarea continuă a fazei η. Locurile rămase libere pe suprafaţa fazei η, prin consumarea siliciului, vor fi ocupate de atomi de siliciu care difuzează din siliciul liber. În aliajul eutectic, 78% din siliciu este unit cu cuprul sub formă de fază η, restul de 22% fiind sub formă liberă de siliciu elementar. În absenţa atomilor de siliciu capabili să difuzeze în locurile rămase libere, suprafaţa amestecului de contact se îmbogăţeşte în cupru, ceea ce duce la o scădere a selectivităţii sintezei. Modificarea selectivităţii avînd loc exact cînd se consumă tot siliciul liber (conversia siliciului 20—22%), treapta de difuziune a atomilor de siliciu liberi în locurile vacante din reţea încetează de a mai fi treaptă determinantă a sintezei. Cu toate acestea, transformarea considerabilă a fazei η şi a cuprului în fază ε evidenţiază că sinteza directă este influenţată favorabil de difuziunea din amestecul de contact. Utilizarea unui amestec de contact cu fază ε pură are o selectivitate iniţială mare [27], după care aceasta scade foarte repede, întrucît concentraţia în cupru liber creşte rapid în cazul fazei ε, unde, prin îndepărtarea unui atom de siliciu se pun în libertate patru atomi de cupru. Nu s-a evidenţiat încă diferenţa între faza η şi ε în reacţia cu clorura de metil.

Deoarece faza η este singura substanţă anizotropă din amestecul de contact obţinut în reacţia clorurii cuproase cu siliciu, analiza suprafeţelor polizate din amestecul de contact prin microscopie în lumină polarizată furnizează informaţii privind starea iniţială şi schimbările survenite în catalizator, în timpul sintezelor [1, 25, 27].

Formarea organoclorosilanilor prin reacţia halogenurilor organice cu siliciu în cataliza heterogenă gaz—solid are loc cu participarea unor combinaţii intermediare $SiCl_n$. Se pare că astfel de combinaţii

iau naştere prin reacţia halogenurii organice şi a acidului clorhidric rezultat prin descompunere termică, cu siliciu, după cum urmează:



Se poate presupune că un intermediar care se formează este $SiCl_2$, care, apoi, poate da naştere la polisilani cloruraţi sau reacţionează cu RCl sau HCl din faza gazoasă, formîndu-se produse ca: $RSiCl_3$, $HSiCl_3$, $SiCl_4$ [28, 29].

Compuşii, în care siliciul are valenţe mai mici decît 4, sînt metastabili în condiţii obişnuite [15, 30, 31].

Pentru începerea reacţiei halogenurii organice cu siliciul elementar trebuie să se distrugă reţeaua cristalină a siliciului, operaţie care necesită o energie de activare mare (căldura de sublimare a siliciului este de 110 kcal/mol) [32]. De aceea, se admite că obţinerea organoclorosilanilor începe cu o reacţie exotermă de formare a legăturii Si—Cl. Transferul direct al clorului, de la halogenură, la siliciu este îngreunat de energia mare a reţelei cristaline a siliciului, de necesitatea activării legăturii C—Cl din halogenurile organice (26,6 kcal/mol pentru CH_3Cl, 18—25 kcal/mol pentru C_2H_5Cl) etc. [33].

Nu numai existenţa aliajului Cu—Si este esenţială pentru desfăşurarea reacţiei, ci şi reocuparea locurilor rămase libere în reţeaua cristalină a siliciului, prin consumarea acestuia în reacţia cu alţi atomi de siliciu din straturi mai îndepărtate. Este uşor de dedus, că în ultima parte a procesului, difuziunea atomilor de siliciu în locurile vacante pe suprafaţa activă a fazei η devine treaptă determinantă a vitezei de reacţie. Este de dorit să se stimuleze această difuziune. În acest scop, la obţinerea metilclorosilanilor se adaugă clorură de aluminiu [34, 35] sau se încălzeşte amestecul de contact în atmosferă inertă şi se tratează cu hidrogen sulfurat sau sulf elementar [18].

Teoretic, creşterea conversiei se poate realiza prin:

— micşorarea suprafeţei siliciului acoperit cu fază η;

— mărirea suprafeţei siliciului fără schimbarea conţinutului şi dimensiunilor particulelor de cupru, sau menţinerea constantă a dimensiunilor particulelor de siliciu şi cupru şi reducerea conţinutului de cupru;

— menţinrea constantă, în timpul procesului, a suprafeţei de siliciu acoperite cu cupru prin îndepărtarea continuă a acestuia din urmă pe măsură ce se formează;

— transferarea particulelor de cupru la siliciul proaspăt adăugat în timpul procesului (tehnică utilizată curent în industrie); transferul cuprului la siliciu poate avea loc prin intermediul clorurii cuproase.

Se menţionează că procedeul adoptat în industrie constă în mărirea suprafeţei siliciului prin micşorarea particulelor. Un avantaj al acestei metode îl constituie faptul că particulele fine produc o iniţire mai rapidă a reacţiei. Pe de altă parte, pulberea fină de siliciu şi cupru formează granule care au o suprafaţă internă mare şi, în interiorul acestor granule, creşte pericolul supraîncălzirilor locale care pot determina cracarea halogenurii organice şi, deci, o micşorare a selectivităţii. Remedierea se face fie prin îndepărtarea solidelor aglomerate în timpul procesului, fie prin mărirea vitezei de adăugare a halogenurii organice [36].

Bibliografie

1. HURD, D. T. şi ROCHOW, E. G., J. Am. Chem. Soc., 67, 1945, p. 1057.
2. TRAMBOUZE, P., Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, p. 1756.
3. FIKHTENGOLTS, V. S. şi KLEBANSKIJ, A. L., Zh. Obshch. Khim., 27, 1957, p. 2475.
4. KLEBANSKIJ, A. L. şi FIKHTENGOLTS, V. S., Zh. Obshch. Khim., 26, 1956, p. 2502.
5. NOLL, W., „Chimia şi tehnologia siliconilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.
6. JOKLIK, J., KRAUS, M. şi BAZHANT, V., Coll. Czech. Chem. Commun. 27, 1962, p. 974.
7. VOORHOEVE, R. J. H. şi VLUGTER, J. C., J. Catal., 4, 1965, p. 220.
8. HOLZAPFEL, L., Z. Elektrochem., 54, 1950, p. 273.
9. ANDRIANOV, K. A., „Kremniiorganicheskii soedinenija", Izd. Khimija, Moscova, 1955.
10. ANDRIANOV, K. A., ZHANDOV, A. A., GOLUBTSOV, S. A. şi SOBOLEVSKY, M. V., Usp. Khim., 18, 1945, p. 145.
11. TURETSKAYA, R. A., GOLUBTSOV, S. A., ANDRIANOV, K. A., MOSIN, A. M., PASTUKHOVA, Z. V., DZVONAR, V. G. şi TROFIMOVA, I. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Khim., 1970, p. 802.
12. CHATT, J. şi WILLIAMS, A. A., J. Chem. Soc., 1954, p. 4403.
13. KWART, H. şi KING K., „d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur", Springer, Verlag, Berlin, 1977.
14. SMITH, W., J. Chem. Educ., 57, 1980, p. 106.
15. TANDURA, S. N., VORONKOV, M. G. şi ALEKSEEV, N. V., „Structural Chemistry of Boron and Silicon", Akad. Verlag, Berlin, 1986.
16. GIURGIU, D. E., VOICULESCU, N., DOMINTE, L. şi CIOBANU, A., Brevet R.S.R. nr. 84942, 1984.
17. * * * Brevet Franţa nr. 1.291.248, 1960.
18. VOORHOEVE, R. J. H., „Organohalosilanes", Ed. Elsevier, Amsterdam, 1967.
19. HANSEN, M., „The Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York, 1958, p. 631.
20. MIMA, G. şi HASEGAWA, M., Technol. Rep. Osaka Univ., 6, 1956, p. 313.
21. MIMA, G. şi HASEGAWA, M., Technol. Rep. Osaka Univ., 7, 1957, p. 385.
22. MIMA, G. şi HASEGAWA, M., Technol. Rep. Osaka Univ., 10, 1960, p. 157.
23. BEREZHNOI, A. S., „Silicon and its Binary Systems", Consultant Bureau, New York, 1960, p. 47.
24. KOLSTER, B. H., Acta Cryst., 19, 1965, p. 1049.
25. VOORHOEVE, R. J. H. şi VLUGTER, J. C., J. Catal., 4, 1965, p. 123.
26. KRYLOV, V. D., TURETSKAYA, R. A. şi LELCHUK, S. L., Zh. Fiz. Khim., 37, 1963, p. 1377.
27. KOLSTER, B. H., VLUGTER, J. C. şi VOORHOEVE, R. J. H., Rec. Trav. Chim. Pay-Bas, 83, 1964, p. 737.
28. GOLUBTSOV, S. A., KOROBOV, V. V., POPKOV, K. K., TROFIMOVA, I. V., TURETSKAYA, R. A., ANDRIANOV, K. A., BELIKOVA, Z. V., GOLOSOVA, R. M., OIGENBLIK, A. A. şi ARISTOVA, V. B., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Khim., 1966, p. 1009.
29. ZUBKOV, V. I., TIKHOMIROV, M. V., ANDRIANOV, K. A. şi GOLUBTSOV, S. A., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 159, 1964, p. 599.
30. RING, M. L., JENKINS, R. L., ZANGANEH, R. şi BROWN, H. C., J. Am. Chem. Soc., 93, 1971, p. 265.
31. OLAH, G. A. şi HUNADI, R. J., J. Am. Chem. Soc., 102, 1980, p. 6989.
32. DAVIS, S. G., J. Chem. Phys., 34, 1961, p. 659.
33. VOORHOEVE, R. J. H., LIPS, J. A. şi VLUGTER, J. C., J. Catal. 3, 1964, p. 414.
34. MACKINNON, J., Brevet Franţa nr, 1 331 425, 1963.
35. * * * Brevet Anglia nr. 947.841, 1964.
36. DOTSON, J. M., Brevet R.F.G. nr. 1 155 128, 1963.

Intrat în redacţie: 10.III.1989

VICHENTIE IOVIȚĂ
SEVER ȘERBAN
RODICA MĂNĂILĂ
LEON NISTOR
MIHAI VELTER-ȘTEFĂNESCU
VALENTIN TEODORESCU

Stabilizarea TiO_2, la forma cristalină anatas, din sistemul $TiO_2—V_2O_5$, folosit drept catalizator în oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică

C.Z.: 66.097.3:661.882.2:547.534.2

Se prezintă aspectele teoretice și lucrările experimentale referitoare la stabilizarea TiO_2 din sistemul $TiO_2—V_2O_5$, la forma cristalină anatas. Se arată că în procesul de preparare a TiO_2 și a sistemului $TiO_2—V_2O_5$, bioxidul de titan își păstrează forma cristalină anatas. În procesul de oxidare a o-xilenului la anhidridă ftalică, trecerea TiO_2 anatas în TiO_2 rutil (din sistemul $TiO_2—V_2O_5$) a putut fi înlăturată, printr-o stabilizare termică și hidrotermică a acestuia, în cursul procesului tehnologic de preparare.

The theoretical aspects and the experimental activity concerning the TiO_2 stabilization in anatase crystalline form in the $TiO_2—V_2O_5$ system are presented. During the preparation of the TiO_2 and of the $TiO_2—V_2O_5$ system the TiO_2 maintains its anatase crystalline form. In the process of O-xylene oxidation to phthalic anhydride, the change of anatase TiO_2 into rutile TiO_2 (from the $TiO_2—V_2O_5$ system) could be eliminated by a thermal and hydrothermal stabilization of the latter during the preparation process.

Описаны теоретические аспекты и экспериментальные работы по стабилизации TiO_2 в системе $TiO_2—V_2O_5$ в кристаллической форме анатаз. Показано, что в процессе приготовления TiO_2 и системы $TiO_2—V_2O_5$ диоксид титана сохраняет кристаллическую форму анатаз. В процессе окисления о-ксилола до фталевого ангидрида оказалось возможным избежать перехода TiO_2 анатаз в TiO_2 рутил (в системе $TiO_2—V_2O_5$) при помощи термической и гидротермической стабилизации в ходе технологического процесса его приготовления.

Sistemul $TiO_2—V_2O_5$ este folosit drept catalizator în oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică.

Elementul activ în acest proces de cataliză eterogenă este reacția de oxidoreducere a ionului de vanadiu, bioxidul de titan fiind suport pentru V_2O_5. Rolul TiO_2 în formă cristalină anatas este acela că ușurează reducerea V^{5+} la V^{4+}. [1—3].

Dacă forma cristalină anatas a TiO_2 nu este stabilă, atunci, în procesul de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică, el trece în forma cristalină de rutil, care blochează V^{5+} și nu mai permite reducerea acestuia la V^{4+}, procesul de oxidare se întrerupe și catalizatorul îmbătrînește [4].

Anatasul este stabil în intervalul de temperatură cuprins între 700 și 1 100°C, peste această temperatură fiind stabilă forma cristalină de rutil, a TiO_2 [5]. Se încearcă elucidarea cauzelor care duc la transformarea anatasului în rutil, în timpul procesului de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică.

În structura cristalină a anatasului și a rutilului ionul de titan este înconjurat de șase ioni de (O^{2-}) și fiecare ion de oxigen are în vecinătatea sa trei ioni de titan (Ti^{4+}).

La suprafața anatasului, ionul de O^{2-} leagă numai doi ioni de titan, cel de-al treilea ion de Ti^{4+} coordinat lipsind.

În prezența vaporilor de apă din atmosferă, dipolii apei vor completa ionul de Ti^{4+} și vor umple sferele de coordinație, cu respectarea legii electrostatice de valență a lui Pauling [6].

În figura 1, dipolii apei se orientează cu sarcinile pozitive (+) în așa fel încît să completeze ionul de Ti^{4+} lipsă. Suprafața cristalină a anatasului devine hidroxilată.

Trecerea anatasului în rutil se datorește acestei suprafețe hidroxilate, considerată ca o energie de suprafață și care duce, în timpul procesului de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică, la trecerea formei cristaline anatas în forma cristalină de rutil, a TiO_2.

Dacă se elimină energia de suprafață existentă la forma cristalină anatas, aceasta trebuie să rămînă

Ing. VICHENTIE IOVIȚĂ, Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.
Ing. SEVER ȘERBAN, Institutul Central de Chimie — București.
Dr. fiz. RODICA MĂNĂILĂ, dr. fiz. LEON NISTOR, dr fiz. MIHAI VELTER ȘTEFĂNESCU și dr. fiz. VALENTIN TEODORESCU, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor — București.

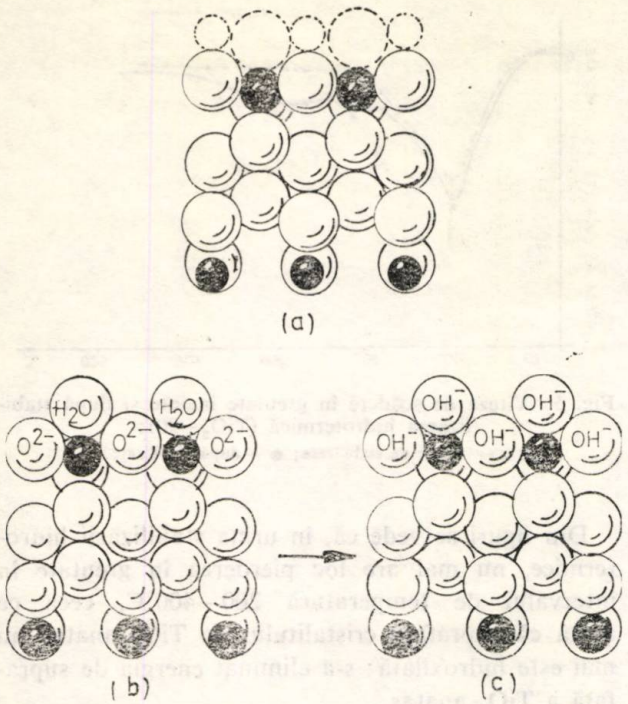


Fig. 1. Structura feţelor (001) cristalelor de anatas: *a* — curat; *b* — hidratat; *c* — hidroxilat.

(nu mai trece în forma cristalină de rutil) stabilă în timpul procesului de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică.

Partea experimentală

Au fost preparate probe de TiO_2 — prin tehnica de hidroliză a sulfatului de titan soluţie — care diferă între ele prin temperatura de precipitare (50, 70, 90°C). Preparatele au fost spălate cu ionii de SO_4^{2-}, uscate şi calcinate la 700°C, tratament considerat stabilizare termică. Analiza de structură prin difracţie de raze X a probelor este prezentată în tabelul 1, unde se vede că, pentru toate probele, TiO_2 obţinut nu conţine decît forma cristalină anatas.

Tabelul 1

ANALIZA DE DIFRACŢIE CU RAZE X A PROBELOR DE TiO_2 STABILIZAT TERMIC

Nr. crt.	Proba	$\theta_{[101]}$(°)ANATAS	$\theta_{[110]}$(°)RUTIL
1	Ti 50	12,64	—
2	Ti 70	12,64	—
3	Ti 70 II	12,64	—
4	Ti 90	12,64	—
5	Ti 90 II	12,64	—

Suprafaţa specifică BET este prezentată în tabelul 2, în care se vede că TiO_2 industrial are o suprafaţă specifică în jur de 20 m^2/g, iar probele obţinute prin tehnica de precipitare au o suprafaţă specifică cuprinsă între 47 şi 95 m^2/g.

Analiza termogravimetrică (DTG), a probelor de TiO_2 este prezentată în figura 2. La temperatura de 110°C, are loc pierderea apei legate fizic; în inter-

Tabelul 2

SUPRAFAŢA SPECIFICĂ BET A PROBELOR DE TiO_2 STABILIZAT TERMIC

Nr. crt.	Proba	Suprafaţa specifică, m^2/g
1	Ti industrial	20
2	Ti 50	47,42
3	Ti 70	63,18
4	Ti 70 II	67,78
5	Ti 90	85,07
6	Ti 90 II	94,61

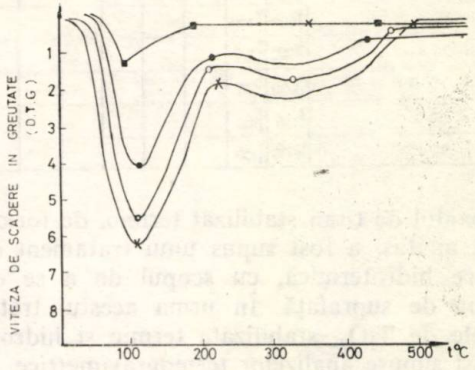


Fig. 2. Curbele DTG ale probelor de TiO_2 stabilizat termic: TiO_2 — import; ● — TiO_2 — 50; o—TiO_2—170; x—TiO_2—90.

valul de temperatură cuprins între 200 şi 400°C, are loc pierderea de greutate, atribuită pierderii apei reţinute pentru completarea ionului de titan lipsă de la suprafaţa TiO_2 anatas.

Pe aceste probe de TiO_2 stabilizat termic s-a depus V_2O_5, pentru obţinerea sistemului TiO_2—V_2O_5.

Probele de TiO_2—V_2O_5 (substanţă activă) au fost uscate şi calcinate la 450—470°C.

Analiza de structură prin difracţie de raze X este prezentată în tabelul 3, în care se arată că sistemul TiO_2—V_2O_5 nu conţine structural decît cristale de anatas. Suprafaţa specifică a probelor este cuprinsă între 50 şi 60 m^2/g, deci sistemul TiO_2—V_2O_5 are o suprafaţă specifică mai mică decît a TiO_2 stabilizat termic.

Pe sistemele TiO_2—V_2O_5, în care TiO_2 a fost stabilizat termic, s-au efectuat teste de activitate, în procesul de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică, în intervalul de temperatură 380—400°C.

Analiza de structură prin difracţie de raze X a probelor după testul de activitate se prezintă în

Tabelul 3

(←○)anatas ; rutil(—×) V_2O_5 (—)

Nr. crt.	PROBA	2θ 15 14 13 12 11 19 9 8 7	DIMENSIUNI CRISTALIT Å	GRAD DE CRISTALINITATE
1.	CAT. ETALON	↑ ↑ ↑	275,84	
2.	Ti. ind. V	↑ ↑ ↑	343,99	Ca al cataliz. etalon
3.	Ti 50 V	↑ ↑ ↑	176,69	Mai mare ca al cataliz. etalon
4.	Ti 70 V	↑ ↑ ↑	176,79	
5.	Ti 70 II V	↑ ↑ ↑	159,37	Ca al cat. etalon
6.	Ti 90 V	↑ ↑ ↑	156,98	
7.	Ti 90 II V	↑ ↑ ↑	170,16	Mai mic ca al cataliz. etalon

tabelul 4, în care se vede că anatasul se transformă în cea mai mare parte în forma cristalină de rutil.

Stabilizarea termică prin calcinare la 700°C nu a dus la un catalizator stabil la testul de activitate.

Tabelul 4

ANALIZA DE DIFRACȚIE CU RAZE X A PROBELOR DE V_2O_5 PE TiO_2 – STABILIZAT TERMIC DUPĂ TESTUL DE ACTIVITATE

(—○) anatas (—×) rutil (—) V_2O_5

Nr. crt.	PROBA	θ(°) 15	14	13	12	11	10	9	8
1.	Cat. ETALON	×100	○100						—
2.	Ti ind V	×100	○100						—
3.	Ti 50 V	×600	○100						—
4.	Ti 70 V	×1000	○100						—
5.	Ti 70 II V	×1000	○100						—
6.	Ti 90 V	×150	○100						—
7.	Ti 90 II V	×1000	○100						—

Bioxidul de titan stabilizat termic, de forma cristalină anatas, a fost supus unui tratament de stabilizare hidrotermică, cu scopul de a se elimina energia de suprafață. În urma acestui tratament, probele de TiO_2, stabilizate termic și hidrotermic, au fost supuse analizelor termogravimetrice. Rezultatele sînt prezentate în figurile 3, 4 și 5, comparate cu probele nestabilizate hidrotermic.

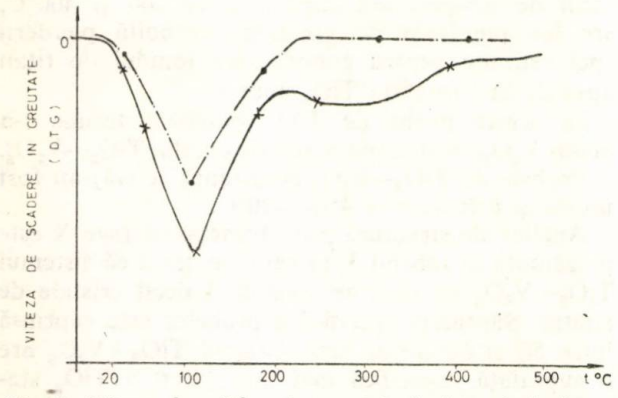


Fig. 3. Viteza de scădere în greutate înainte și după stabilizarea hidrotermică (TiO_2 – 50):
x — înainte de stabilizare; ● — după stabilizare.

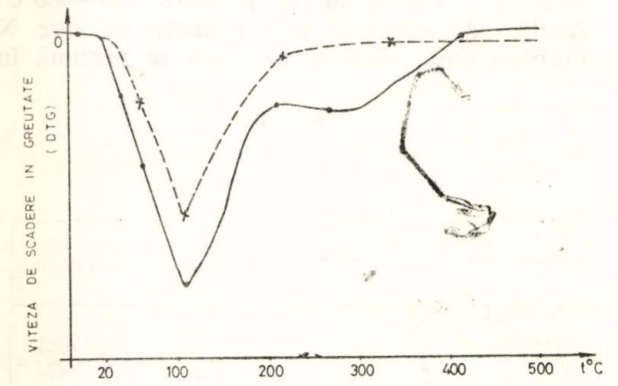


Fig. 4. Viteza de scădere în greutate înainte și după stabilizarea hidrotermică (TiO_2 – 70):
— înainte de stabilizare; x — după stabilizare.

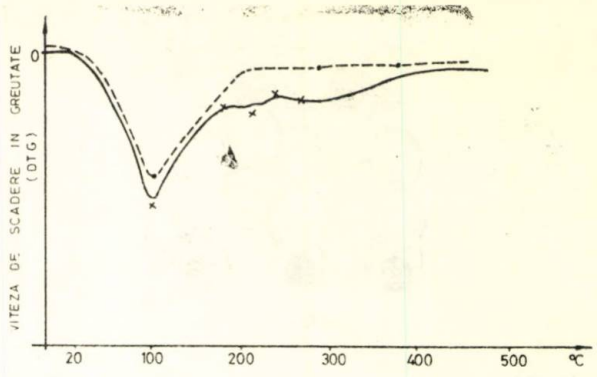


Fig. 5. Viteza de scădere în greutate înainte și după stabilizarea hidrotermică (TiO_2 – 90):
x — înainte de stabilizare; ● — după stabilizare.

Din figuri se vede că, în urma stabilizării hidrotermice, nu mai are loc pierderea în greutate în intervalul de temperatură 200—400°C, ceea ce arată că suprafața cristalitului de TiO_2 anatas nu mai este hidroxilată; s-a eliminat energia de suprafață a TiO_2 anatas.

Analiza de structură prin RES (tabelul 5) arată că numărul de specii Ti^{3+} la probe înainte de stabilizarea hidrotermică are valori cuprinse între 81,5 și 561; probele stabilizate hidrotermic au valori cuprinse între 0,8 și 34,5. Rezultă că energia de suprafață după stabilizarea hidrotermică scade.

Pe TiO_2 stabilizat termic și hidrotermic s-a depus V_2O_5, pentru obținerea sistemului TiO_2—V_2O_5. Probele au fost uscate și calcinate la 450—470°C.

Tabelul 5

ANALIZA DE STRUCTURĂ PRIN RES A PROBELOR DE TiO_2 STABILIZAT TERMIC ȘI HIDROTERMIC

Nr. crt.	Proba	Număr de specii de Ti^{3+}	
		stabilizat termic	stabilizat hidrotermic
1	Ti 50	104,7	0,8
2	Ti 70	81,5	7,5
3	Ti 90	561,0	34,5

La testul de activitate, în reacția de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică, în intervalul de temperatură 380—400°C, timp de 200 h, s-a obținut un randament în anhidridă ftalică cuprins între 98 și 102% gr. (70—73 molar).

Analiza prin difracție de raze X a probelor de catalizator după testul de activitate este prezentată în tabelul 6, în care se arată că TiO_2 anatas nu se transformă în rutil, în timpul procesului de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică.

Rezultatele analizelor de structură (tabelul 6) arată că forma cristalină anatas a TiO_2 este stabilă în procesul de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică, după stabilizarea hidrotermică a TiO_2.

Tabelul 6

ANALIZA DE DIFRACȚIE CU RAZE X A PROBELOR DE TiO_2–V_2O_5 (TiO_2 – STABILIZAT HIDROTERMIC) DUPĂ TESTUL DE ACTIVITATE

(—o), anatas (—x), rutil (—) V_2O_5

Nr crt	PROBA	θ(°)							
		15	14	13	12	11	10	9	8
0	1								
1	C_1								
2	C_2								
3	C_3								
4	C_4								
5	C_5								
6	C_6								

Concluzii

1. TiO_2 de formă cristalină anatas trece în forma cristalină de rutil în intervalul de temperatură 300—400°C numai în procesul de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică.

2. Procesul de stabilizare hidrotermică a eliminat energia de suprafață a TiO_2, considerată cauza trecerii anatasului în rutil.

3. Stabilizarea hidrotermică a TiO_2 anatas a condus la un catalizator stabil în procesul de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică.

Bibliografie

1. VEJU, A. și COURTINE, P. J. Solid State Chemistri, **23**, 1978, p. 93
2. ISRAEL, E. Applied Catalysis **15**, 1985, p. 339
3. BALASUBRAMANIAN, M. R. Indian J. Chem. **33**, nr. 8, 1983, p. 654
4. ISRAEL, E. J. Catalysis, **91**, 1983, p. 366
5. GASIOR, M. J. Catalysis, **83**, 1983 p. 473
6. INOMATA, M. J. Physical Chemistri, **87**, 1983, p. 754

Intrat în redacție: 8.VI.1989

brevete

PROCEDEU DE FABRICARE A ACIDULUI 1-NAFTOL-4-SULFONIC

Brevet nr. 96384

Procedeul de fabricare a acidului 1-naftol-4-sulfonic, prin sulfonarea 1-naftolului în solvent, constă în aceea că masa de reacție rezultată de la faza de sulfonare se neutralizează la *p*H egal cu 6—7, cu o soluție de NaOH 40%, la temperaturi de 60—70°C, iar după terminarea reacției, amestecul de reacție se separă mecanic, pe baza diferenței de densitate, stratul apos care conține acidul separîndu-se de solvent.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— simplificarea procesului;
— reducerea consumului de energie;
— îmbunătățirea calității;
— creșterea randamentului;
— anularea efectului corosiv al soluției de acid sulfuric.

Cerere de brevet nr. 126726
Data înregistrării: 24.01.87
Data publicării: 24.05.89
Int. Cl⁴.: Co7C138/14; Co7C143/48
Titular: Întreprinderea de Coloranți „Colorom" — Codlea, județul Brașov

ADEZIV AUTOVULCANIZABIL ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

Brevet nr. 97129

Invenția se referă la obținerea unui adeziv pe bază de polietilenă clorosulfonată, furfurolacetonă și acid benzensulfonic, cu stabilitate termică pînă la 110°C și aderență bună la ebonită, cărămidă, materiale plastice și alte materiale.

Adezivul, conform invenției, este constituit din polietilenă clorosulfonată, furfurolacetonă cu un conținut de 50—60% monofurfurilidenacetonă și 30—40% difurfurilidenacetonă și acid benzensulfonic, cei trei componenți fiind în raporturi gravimetrice de 3,5:2—10:0,5—3.

Conform procedeului descris, se supune amestecării mai întîi monomerul furfurolacetonă cu acidul benzensulfonic, apoi se adaugă rapid polietilena clorosulfonată, dizolvată în tricloretilenă.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— posibilitatea aplicării la o gamă largă de materiale;
— stabilitate la temperaturi ridicate;
— instalație și tehnologie simplă de realizare a adezivului.

Cerere de brevet nr. 125975
Data înregistrării: 19.12.86
Data publicării: 1.06.89
Int. Cl.⁴: Co9J3/14
Solicitant: Centrala Industrială de Fibre Chimice-Săvinești, județul Neamț
Titular: Combinatul de Fibre Sintetice — Săvinești, județul Neamț.

LIGIA STOICA

Separarea recuperativă prin flotație a Cu(II) din soluții apoase diluate cu colector anionic

C.Z.: 546.562:669.054.8

Se studiază condițiile optime de separare prin flotație a cantităților mici de Cu(II) din soluții, folosind, drept colector, dodecilsulfatul de sodiu (NaLS) : pH optim, raportul C_c/C_{co}, debitul de gaz, gradul de concentrare și prelucrarea spumei.

The optimum conditions of the flotation separation of low Cu(II) amounts from solutions, using the dodecyl sodium sulphate as a collector (NaLS) have been studied, namely : optimum pH, C_c/C_{co} ratio, gas flow rate, concentration and foam processing degree.

Изучаются оптимальные условия выделения путем флотации малых количеств Cu(II) из растворов с использованием в качестве коллектора додецилсульфата натрия (NaLS) : оптимальный pH, отношение C_c/C_{co}, расход газа, степень концентрирования и переработка пены.

Rezultatele cercetărilor întreprinse pe plan mondial permit să se considere flotația particulelor de dimensiuni iono-moleculare și coloidale, ca metodă de perspectivă pentru separarea substanțelor existente în soluții, la concentrații de 10^{-2}—10^{-7} moli/l. Sînt semnificative cercetările efectuate în scopul depoluării apelor reziduale, în hidrometalurgie și chimie analitică (separatologie), în valorificarea unor componente utile din ape reziduale.

Flotația face parte integrantă din grupul de metode denumit sugestiv „metode de separare prin bule adsorbtive" [1], care au ca principiu comun adsorbția selectivă la interfața gaz—lichid.

Denumirea metodei și terminologia folosită au în vedere faptul că apariția și dezvoltarea flotației iono-moleculare este legată de asemănarea cu flotația minereurilor [2], procedeu clasic de concentrare a fazei disperse de dimensiuni cuprinse între microni și milimetri.

Flotația ionilor este menționată în literatură, din 1962, ca metodă de separare — concentrare, de către S e b b a [3].

Deschiderea unui nou domeniu în chimie, prin introducerea în practica analitică și industrială a acestei metode, a impus o fundamentare științifică atît sub aspectul mecanismului de separare—concentrare, al factorilor implicați, cît și al posibilităților de aplicare [4—8].

Pornind de la considerentul că o substanță superficial activă, *colectorul*, poate lega chimic un ion superficial inactiv, *coligandul*, sub formă de specie insolubilă denumită *sublat*, iar îndepărtarea din sistem a produsului insolubil format și trecerea în spumă se face prin intermediul fazei mobile formate din bulele de gaz, flotația implică interfața lichid—gaz, deci, impune luarea în considerare a proprietăților caracteristice interfețelor [3, 6, 9, 10]. Faza lichidă este o soluție apoasă de reactivi și ioni ce urmează a fi separați, iar faza gazoasă este formată din N_2, aer sau alt gaz, sub formă de bule microdisperse.

Separarea prin flotație se poate realiza în mai multe variante:

— flotația ionică de tip coulombian — cînd ionii superficial inactivi formează cu colectorii ionici (care au sarcină opusă) complecși hidrofobi ce pot fi flotați [3, 6, 11];

— flotația precipitatelor — cînd reactivul de precipitare poate fi chiar colectorul sau un alt reactiv, iar precipitatul poate fi flotat [12—14];

— flotația cu purtător (sau suport) — cînd coligandul este fixat pe purtător (hidroxizi, rășini schimbătoare de ioni, cărbune activ) urmînd, în continuare, flotația particulelor încărcate [15, 16].

În procesele reale multicomponente — privind conținutul în ioni — pot decurge, în același timp, atît flotația ionică, cît și cea moleculară sau cu purtător, de aceea studiul sistematic al factorilor implicați trebuie să țină seama de aceasta.

Aprecierea cantitativă a eficienței separării se exprimă prin termenii uzuali ai tuturor proceselor de separare: raport de îmbogățire, coeficient de distribuție (repartiție), factor de separare, grad de concentrare, recuperare sau randament [17—23].

În cadrul acestei lucrări, eficiența separării, $R\%$, se exprimă prin extracția coligandului în produsul superior (spumă), conform formulei:

$$R\% = \left(1 - \frac{C_{tA}}{C_{0A}}\right) \cdot 100$$

Conf. dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

unde:

C_{tA} este concentraţia unui component A în soluţie la timpul t ($\mu g/cm^3$).

C_{oA} — concentraţia componentului A în soluţia iniţială ($\mu g/cm^3$).

Dintre factorii care afectează procesul de separare prin flotaţie a particulelor iono-moleculare, se consideră că trebuie menţionaţi: natura şi concentraţia colectorului, concentraţia coligandului, *p*H, debitul de gaz şi temperatura.

Colectorii, prin structura amfipată ionizabilă, au un dublu rol în flotaţia ionilor, şi anume: datorită activităţii superficiale determinate de lanţul hidrofob apolar, formează spume, iar datorită grupării funcţionale polare, interacţionează chimic cu coligandul, formînd un produs insolubil ce se concentrează în spumă.

Datele din literatură [3, 11, 18, 19, 24] precizează condiţiile de realizare a unor spume nestabile, colapsate precum şi ale formării de sublaturi insolubile favorabile flotaţiei, avînd în vedere că avantajele metodei constau în gradul înalt de concentrare şi eficienţele crescute ale separării, comparativ cu alte metode de separare. În acest sens, se recomandă colectori cu mai multe grupări polare, care pot, fiecare, să reacţioneze cu coligandul. Se urmăreşte atent să nu se modifice balanţa hidrofil-hidrofob de partea hidrofilităţii, balanţă care se menţine prin creşterea numărului atomilor de C în gruparea apolară [25, 26].

Concentraţia colectorului trebuie controlată riguros, deoarece prezenţa unui exces de colector inhibă flotaţia fie datorită blocării ionilor coliganzi cu micele coloidale, fie datorită unui aranjament al micelelor faţă de coliganzi favorabil hidrofilităţii [16, 19, 27, 28].

Efectul formării micelelor în procesul de flotaţie ionică a constituit obiectul unor cercetări care arată că, în ultima instanţă, inhibarea flotaţiei se datoreşte excesului de colector [29].

În ceea ce priveşte consumul de colector, datele din literatură şi observaţiile proprii arată că în flotaţia ionică de tip coulombian, acesta este cel puţin stoichiometric, iar în flotaţia precipitatelor, substoichiometric [33].

Pentru fiecare sistem coligand—colector există o limită a valorilor raportului molar al concentraţiei colectorului (C_c) şi coligandului (C_{co}) pentru care procesul se realizează cu eficienţă maximă.

Modificarea pH are consecinţe asupra naturii şi sarcinii coligandului şi colectorului, asupra solubilităţii sublatului, aspectului stoichiometric şi stabilităţii spumei. Se justifică astfel preocuparea cercetătorilor de a aborda diferite aspecte ale acestei dependenţe [3, 5, 6, 24, 33].

Întrucît majoritatea cationilor sînt hidrataţi, $[M(OH_2)_y]^{x+}$, înseamnă că, la valori mici ale *p*H, forma apoasă a ionului poate fi mai stabilă decît produsul ce-l poate forma cu colectorul.

Prin creşterea *p*H-ului, modificările structurii ionilor, ca: deshidratare, formare de specii polinucleare cu punţi de oxigen şi chiar apariţia unor reţele spaţiale de polimer anorganic, care în final trec la hidroxid, favorizează procesul de separare.

Pentru un metal trivalent $[M(H_2O)_6]^{3+}$, astfel de modificări sînt de forma:

$$(H_2O)_5 M^{3+}O\begin{matrix}H\\ \boxed{H\ {}^{-}OH}\end{matrix} \rightleftharpoons [(H_2O)_5 M(OH)]^{2+} + H_2O$$

$$(H_2O)_5 M^{2+}O\boxed{H + HO}M^{2+}(H_2O)_5 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [(H_2O)_5 M-O-M\,(H_2O)_5]^{4+} + H_2O$$

Punţile de oxigen au lungime limitată, iar legăturile transversale provoacă precipitarea $M(OH)_3$.

Formarea speciilor polinucleare, reprezintă o verigă importantă în interacţiunea cu colectorul, determinînd un consum substoichiometric al acestuia.

În baza acestor considerente s-a dezvoltat un nou domeniu al flotaţiei ionilor, şi anume, flotaţia ionilor aduşi la forma de precipitat, mai eficient decît flotaţia ionilor simpli sub aspectul consumului de colector, al vitezei de flotaţie, al extracţiei în metal, al sensibilităţii faţă de electroliţi [7, 8, 12, 20, 23, 30—32].

Există un anumit *p*H la care flotaţia ionilor se realizează cu randament maxim; acesta diferă de la specie la specie şi corespunde punctului de minimă hidratare.

Modificarea *p*H-ului poate influenţa: ionizarea colectorului, cu implicaţii asupra interacţiunii cu coligandul, precipitarea coligandului ca hidroxid, cu trecerea, de la flotaţia ionilor, la flotaţia precipitatelor, creşterea tăriei ionice a mediului ce poate duce la suprimarea procesului, creşterea stabilităţii spumei cu tendinţa de redispersare a sublatului.

Flotaţia ionică de tip coulombian este influenţată de tăria ionică, existînd o competiţie a ionilor din soluţie faţă de colector.

Cînd în sistem efectele de coordinare sînt minime, cele de sarcină sînt maxime, şi atunci competiţia faţă de colector a celorlalţi ioni din sistemul în care se află coligandul este diminuată în domeniul de *p*H la care se formează speciile polinucleare.

Pentru astfel de sisteme, se recomandă alegerea unor colectori cu capacitate de coordinare selectivă faţă de ionii prezenţi în soluţie.

În procesul de flotaţie iono-moleculară, bulele de gaz reprezintă faza mobilă care asigură transferul de coligand din faza lichidă în spumă.

Microbulele se pot obţine prin trecerea gazului printr-un material poros (frită), prin electroliză sau prin destinderea apei presurizate, saturate, în prealabil, cu gaz la presiune de $4 \cdot 10^5$—$5 \cdot 10^5$ N/m^2.

Dimensiunile bulelor trebuie să asigure energia necesară pătrunderii spre suprafaţa lichidului şi sînt de circa 5—10 ori mai mari decît porii fritei.

Sînt indicate bulele cu dimensiuni mici, deoarece realizează o suprafaţă de contact mare, o adsorbţie eficientă, care, în final, duce la concentrarea coligandului în spumă.

Micşorarea dimensiunilor bulelor trebuie corelată cu debitul de gaz, pentru a se evita formarea unei spume stabile, cu o înălţime care să diminueze eficienţa flotaţiei [5, 6].

Creşterea excesivă a debitului de gaz modifică şi densitatea spumei, ceea ce, în final, micşorează eficienţa separării. Acest inconvenient se evită, în cazul aplicării flotaţiei cu aer dizolvat, la un raport bine stabilit $V_{probă}$: $V_{apă}$ presurizată.

Literatura de specialitate menţionează o serie de rezultate obţinute la separarea cantităţilor mici de Cu(II) din ape reziduale, în scopul valorificării [8, 12, 33—37].

Lucrarea prezintă rezultatele experimentale ale studiului privind separarea prin flotaţie cu gaz dispersat a Cu(II) folosind drept colector anionic laurilsulfatul de sodiu (NaLS).

Partea experimentală

S-au folosit:

— soluţii de Cu(II) preparate din $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ p.a. cu concentraţia $3 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ M;

— soluţie de NaOH 6N, reactiv regulator de *p*H şi reactiv precipitant.

— soluţie de colector laurilsulfat de sodiu (NaLS), cu concentraţie $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ M în etanol:apă = 1:1;

— instalaţie de laborator pentru flotaţia cu gaz dispersat [36], prevăzută cu flowmetru pentru măsurarea debitului de gaz, cu puncte de prelevare a probelor pentru determinarea conţinutului în Cu(II) după flotaţie, şi sistem de colectare a spumei;

— *p*H metru MV-85 pentru măsurarea *p*H înainte şi după flotaţie;

— spectrofotometru VSU —2G Carl Zeiss Jena pentru determinarea concentraţiei Cu(II) înainte şi după flotaţie.

Metodologie

Soluţiile apoase cu conţinut de Cu(II) cuprins între 0,2—100 mg/l se prelucrează pentru aducerea la un anumit *p*H, se tratează sub agitare cu reactivul colector şi se introduc în celula de flotaţie. Se face legătura cu fluxul gazos de debit constant şi se prelevează probe la intervale de timp determinate, pentru determinarea gradului de separare a Cu(II).

Un volum exact de probă prelevată din celulă la timpul „*t*" se tratează cu 2—3 cm³ H_2SO_4 1:1, se evaporă la sec pentru îndepărtarea colectorului, se prelucrează în vederea determinării Cu(II) prin metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de sodiu [38] şi apoi se calculează $R\%$.

Rezultate şi discuţii

pH optim

Soluţii de Cu(II) cu concentraţie de 20 μg/cm³ s-au flotat cu colector NaLS în proporţie stoichiometrică ce corespunde unui raport $C_c/C_{co} = 2$.

Presupunînd posibilitatea unei flotaţii ionice de tip coulombian, s-a studiat domeniul de *p*H:3,5—6,5.

La *p*H $\geqslant$ 6,5 se formează $Cu(OH)_2$, deci se trece din domeniul flotaţiei ionice tipice, la flotaţia ionilor existenţi într-o specie insolubilă.

Rezultatele obţinute la debite de gaz (N_2) de 19—20 cm³/min sînt redate în tabelul 1 şi în figura 1.

Urmărind rezultatele din tabelul 1, pentru timpul de flotaţie de 5 min se remarcă extracţii mici, R = 15—20% în flotaţia ionică tip Sebba şi extracţii

Tabelul 1

*p*H OPTIM LA FLOTAŢIA Cu(II) CU NaLS

t, min	*p*H											
	3,5		4,5		5		6,3		**9,5		9,5***	
	*C**, μg/cm³	*R*, %	*C*, μg/cm³	*R*, %	*C*, μg/cm³	*R*, %	*C*, μg/cm³	*R*, %	*C*, μg/cm³	*R*, %	*C*, μg/cm³	*R*, %
2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	98,25	1,5	92,5
5	16,2	19,2	16,6	16,8	17,0	15,1	17,3	13,7	0,85	95,75	0,85	95,5
10	13,6	32,0	14	30,0	14,2	29,1	14,5	27,5	0,9	95,5	0,5	97,5
15	10,9	45,5	11,8	41,2	12,0	40,2	12,6	37,0	0,85	95,75	0,25	98,85
20	8,8	56,0	9,4	53,1	9,94	50,3	10,7	46,3	0,9	95,5	0,15	99,25
25	7,8	61,0	8,0	60,0	8,1	59,4	9,2	54,0	—	—	—	—
30	5,4	73,0	6,2	69,0	6,4	68,0	7,6	62	—	—	—	—
35	3,0	85,0	4,6	77,2	5,4	73,2	5,44	72,3	—	—	—	—
40	2,9	85,3	3,84	80,8	4,3	78,5	4,64	77,0	—	—	—	—
50	2,16	89,2	2,9	85,9	3,4	83,2	4,6	77,2	—	—	—	—
60	2,0	90,0	2,8	86,0	3,3	83,5	4,5	77,2	—	—	—	—

* Concentraţia Cu(II) în celula de flotaţie, la timpul *t*.
** Concentraţia colectorului: C_c = 0,6 mM
*** Concentraţia colectorului C_{co} = 0,06 mM

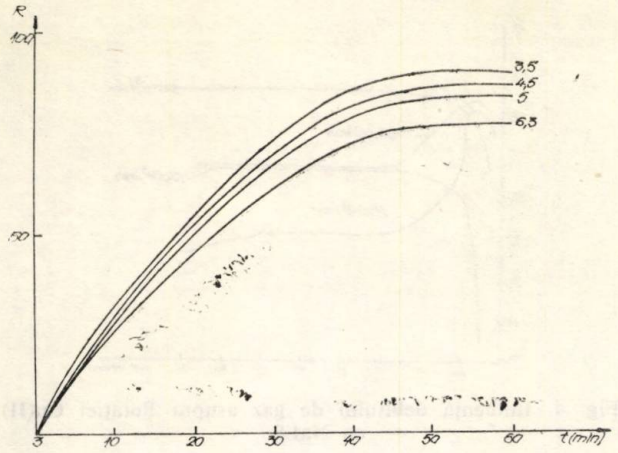


Fig. 1. Separarea Cu(II) prin flotație tip Sebba la *p*H: 3,5; 4,5; 5; 6,3; $C_c/C_{co} = 2$.

mari, $R = 95{,}75\%$ în flotația Cu(II) prezent ca hidroxospecii insolubile. De asemenea, se observă menținerea unor randamente ridicate, $R = 95{,}5$, la concentrații substoichiometrice ale colectorului.

Aceste observații confirmă prevederile din literatură privind consumul de colector și timpul de flotație în varianta Sebba și justifică alegerea, în cercetările următoare, a variantei ce implică coligandul ca specie insolubilă.

Date din literatură [5, 12, 33] atribuie formării și existenței precipitatului $Cu(OH)_2$, domeniul $6{,}5 < pH < 9{,}5$.

Aceasta justifică alegerea acestui domeniu de *p*H pentru studiul efectuat. Rezultatele obținute pentru soluții de Cu(II) = 20 μg/cm³, raport $C_c/C_{co} = 1$, la debitul $N_2 \simeq 14$ cm³/min sînt prezentate în tabelul 2 și în figura 2.

Analizînd, prin comparație, rezultatele din tabelele 1 și 2 și din figurile 1 și 2, se remarcă viteza mare de flotație, în cazul flotației la *p*H cuprins între 7 și 9,5, cu eficiența maximă a separării timp de 2—5 min, la $pH = 9{,}5$. Formarea unor complecși insolubili între NaLS, colectorul anionic și speciile polinucleare ale Cu(II), capabile să se concentreze în spumă, explică valorile randamentelor de separare în intervalul considerat.

Avînd în vedere că la $pH = 9{,}5$ s-au obținut randamente de separare $R \geqslant 99$ pe toată durata

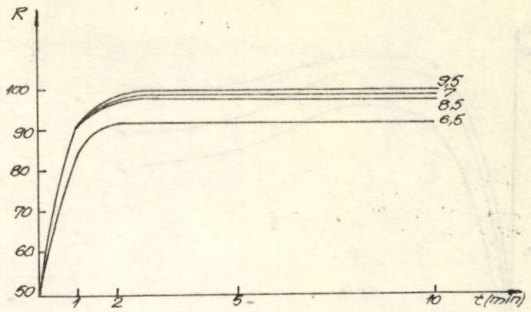


Fig. 2. Cinetica separării Cu(II) cu NaLS la diferite valori ale *p*H de flotație.

flotației, înseamnă că spuma formată are un grad de colapsare ce asigură evitarea redispersării deci, la acest *p*H, se pot studia ceilalți factori care influențează procesul.

Concentrația colectorului (C_c)

Flotația, în varianta aleasă, este un proces nestoichiometric [11, 33]; totuși, concentrația colectorului trebuie să asigure concentrarea maximă în spumă a coligandului.

Studiul influenței concentrației colectorului asupra eficienței separării (R), s-a efectuat în următoarele condiții: $C_{co} = 20$ μg/cm³, $pH = 9{,}5$, debit de gaz (N_2) ≅ 14 cm³/min. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 3. Se constată că la concentrațiile colectorului de $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ M apare un palier al extracției maxime, cu $R = 99{,}25\%$. Raportul C_c/C_{co}, corespunzător acestui palier, este de 0,5 respectiv 1, deci substoichiometric față de Cu(II) inițial, iar timpul necesar realizării extracției maxime este cuprins între 2 și 5 min.

Separarea prin flotație cu Cu(II) precipitat în prealabil, sub formă de $Cu(OH)_2$, folosind colector NaLS, este posibilă ca urmare a atașării colectorului cu partea polară de suprafața particulelor de precipitat, astfel ca porțiunea apolară a moleculei sale să fie orientată spre soluție. Prin aceasta, se asigură adsorbția complexului format la bulele mobile de gaz, ridicarea la suprafață a sistemului bulă — particulă și menținerea lor în spumă. Un asemenea mecanism de separare justifică necesitatea unei cantități minime necesare de colector.

Tabelul 2

*p*H OPTIM LA FLOTAȚIA HIDROXOSPECIILOR INSOLUBILE ALE Cu(II) CU NaLS

t, min	*p*H							
	6,5		7		8		9,5	
	C, μg/cm³	*R*, %	*C*, μg/cm³	*R*, %	*C*, μg/cm³	*R*, %	*C*, μg/cm³	*R*, %
1	2,8	86,0	1,5	92,5	1,7	91,5	1,5	92,5
2	1,7	91,5	0,15	99,25	0,6	97,2	0,15	99,25
5	1,5	92,5	0,25	98,8	0,3	98,5	0,1	99,50
10	1,7	91,5	0,25	98,8	0,4	98,0	0,1	99,5
15	1,8	91,0	0,35	98,25	0,45	97,8	0,15	99,25

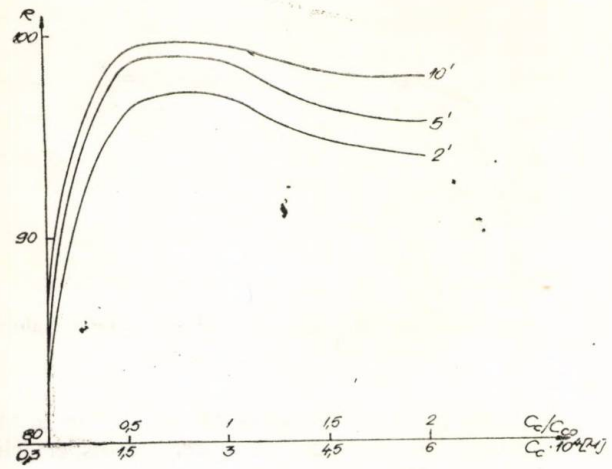


Fig. 3. Influenţa concentraţiei colectorului asupra separării Cu(II) cu NaLS.

Concentraţia coligandului (C_{co})

Soluţii de Cu(II) de concentraţii $3 \cdot 10^{-6}$M — -9.10^{-4} M s-au separat prin flotaţie cu NaLS, în următoarele condiţii: raport $C_c/C_{co} = 1$, pH = 9,5, debit $\simeq$ 14 cm³/min. Eficienţele separării (R) la timpul $t = 10$ min sînt redate în tabelul 3.

Se observă că eficienţele separării sînt ridicate pe tot domeniul studiat. Studiul efectuat nu s-a extins sub concentraţia de $3 \cdot 10^{-6}$ M, deoarece, în aceste condiţii, determinarea cantitativă a Cu(II) este posibilă numai în spuma de flotaţie şi nu în soluţia ce se flotează.

Debitul de gaz (N_2)

Stabilirea unui debit care să asigure o eficienţă maximă a separării a avut în vedere informaţiile din literatură, referitoare la acest parametru [3, 5, 6, 8].

Sistemul Cu(II)—NaLS, în varianta de flotaţie aleasă, implică ridicarea la suprafaţă a unui precipitat, cu grad de hidrofobie avansat şi cu tendinţă pronunţată de fixare la interfaţa lichid—gaz. Viteza de formare a bulelor, la o dimensiune constantă a fritei (G_4), trebuie să asigure o extracţie maximă a

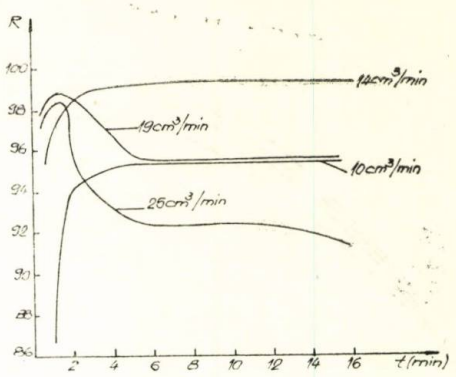


Fig. 4. Influenţa debitului de gaz asupra flotaţiei Cu(II) cu NaLS.

metalului, într-un volum minim de spumă cu aspect pelicular.

Încercările preliminare au stabilit ca optim, pentru dimensiunile celulei de flotaţie, respectiv, pentru înălţimea coloanei de lichid, debitul cuprins între 10 şi 20 cm³/min. Studiul influenţei debitului de gaz (N_2) s-a efectuat în următoarele condiţii: $C_{co} = 20$ μg/cm³, pH = 9,5, raport $C_c/C_{co} = 1$. Rezultatele experimentale prezentate prin curbele de separare a Cu(II), arată o scădere a eficienţei separării în timp, la valori ale debitului de 19—25 cm³/min, ca urmare a procesului de redispersare a spumei. Ridicarea rapidă a precipitatului în spumă este urmată de o redispersare cu efect asupra randamentului de separare. În consecinţă, pentru dimensiunile fiecărei celule de flotaţie şi pentru fiecare sistem, trebuie să se stabilească un debit de gaz optim.

Gradul de concentrare

Condiţiile de separare, care duc la o eficienţă maximă a separării Cu(II), s-au folosit, în continuare, pentru a stabili gradul de concentrare realizat prin flotaţie.

În acest scop, s-a lucrat cu o celulă de capacitate 2 000 cm³ prevăzută cu frită de porozitate G_4, soluţie de Cu(II), cu concentraţie $3 \cdot 10^{-6}$ M

Tabelul 3

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI COLIGANDULUI ÎN SISTEMUL Cu(II) – NaLS

pH	t, min	Cu(II), μg/cm³									
		0,2		2		20		40		60	
		C_t, μg/cm³	R, %	C_t, μg/cm³	R, %	C_t, μg/cm³	R, %	C_t, μg/cm³	R, %	C_t, μg/cm³	R, %
9,5	1	0,02	90	0,8	60	0,5	97,5	2,8	93,0	3,9	93,5
	2	0,015	92,5	0,2	90	0,25	98,85	1,8	95,5	2,8	95,3
	5	0,01	95,0	0,05	97,5	0,15	99,25	1,1	97,25	1,5	97,5
	10	0,008	96,0	0,05	97,5	0,15	99,25	1,1	97,25	1,2	98,0

(0,2 μg/cm³), pH = 9,5, raport $C_c/C_{co} = 1$ şi debit ≃14 cm³/min. Spuma formată s-a colectat într-un cilindru gradat de 25 cm³. Rezultatele obţinute la 4 determinări succesive au dus la un volum al spumei de 15—16,5 cm³ ceea ce constituie o concentrare de circa 130 de ori, la o extracţie în metal de 98% timp de 5 min.

De asemenea, menţinînd aceleaşi condiţii, s-a flotat o soluţie de Cu(II) cu concentraţia de $3 \cdot 10^{-4}$ M, la care s-a obţinut o concentrare de circa 165 de ori, cu o eficienţă a separării de 97%, la un timp de flotaţie de 10 min.

În acest ultim caz, eficienţa separării s-a calculat din conţinutul de Cu(II) colectat în spumă prin analiza spumei.

Aceste rezultate demonstrează posibilitatea separării Cu(II) din soluţii, folosind colector NaLS, chiar la concentraţii inferioare domeniului studiat. Volumul spumei şi aspectul afînat, cauzat, în principal, de tendinţa pronunţată de spumare a NaLS, limitează aplicabilitatea metodei de separare în scopul recuperării Cu(II) din ape reziduale cu randamente de separare ridicate ⩾ 97% dar cu un grad de concentrare în spumă mai mic decît în cazul colectorilor aminici [37].

Prelucrarea spumei

Spuma rezultată la flotaţie se deshidratează prin centrifugare şi se usucă la 105°C.

Reziduul obţinut se solubilizează în H_2SO_4 1:1 (circa 5 cm³ pentru 1 g produs uscat) se încălzeşte pînă la distrugerea substanţei organice, după care se diluează cu un volum minim de apă, obţinînd o soluţie concentrată de $CuSO_4$.

Recuperarea prin flotaţie a Cu(II) din ape reziduale

Condiţiile optime stabilite folosind soluţii sintetice s-au reprodus pe probe de ape reziduale (de mină şi de la uzine de preparare cu concentraţii ale Cu(II) în domeniul studiat).

Randamentele de separare s-au menţinut la valorile menţionate mai sus, (⩾97%), ceea ce recomandă metoda ca eficientă şi rapidă, comparativ cu metodele clasice.

Reproductibilitatea metodei

Rezultatele obţinute pe probe de ape reziduale creează premise de aplicare a flotaţiei în varianta studiată de aducere a Cu(II) la forma $Cu(OH)_2$ urmată de flotaţie cu NaLS în scopul recuperării cuprului din apele de mină sau din uzine de preparare a minereurilor.

Pierderile de metal ce se produc anual, prin deversarea în emisari a unei ape cu 20 mg/l Cu(II), la un debit de 700 m³/24 h se ridică la ≃4620 kg/an. Aceste pierderi justifică cercetarea efectuată.

Simplitatea metodei şi posibilitatea folosirii unor cantităţi de colector substoichiometrice în raport cu interacţiunea de tip Sebba (de tip coulombian), care asigură randamente ridicate, creează avantaje economice.

Luînd în considerare posibilitatea aplicării metodei, s-a studiat influenţa gazului asupra randamentului de separare a Cu(II) cu NaLS, în condiţiile prezentate anterior pentru N_2 ca gaz generator de bule, privind: pH-ul optim, raportul C_c/C_{co}, concentraţia Cu(II) pe domeniul 20—60 μg/cm³, debitul de aer.

Rezultatele obţinute demonstrează că aerul poate înlocui azotul, eficienţele separării (R) reproducînd valorile stabilite anterior.

În figura 5 se prezintă variaţia eficienţei separării Cu(II) cu raportul C_c/C_{co} la concentraţie constantă a Cu(II) de 20 μg/cm³, pH = 9,5, debit de aer, 0,82 l/h.

Se observă că micşorarea raportului C_c/C_{co} nu afectează eficienţa separării, care se menţine ridicată (⩾85%).

În figura 6 se prezintă variaţia eficienţei separării Cu(II) în domeniul de concentraţii 2—60 μg/cm³, la pH = 9,5, $C_c = 0,3 \cdot 10^{-3}$ M, debit de aer = = 0,82 l/h.

Extracţiile mai scăzute în Cu(II) şi prelungirea timpului de flotaţie la concentraţiile 2—10 μg/cm³, se datoresc raportului C_c/C_{co}, respectiv, unui exces de colector, faţă de raportul optim C_c/C_{co} = 0,2—1 pentru NaLS.

În concluzie, cercetarea efectuată evidenţiază posibilitatea separării recuperative, prin flotaţie, a cantităţilor mici de Cu(II) din ape reziduale.

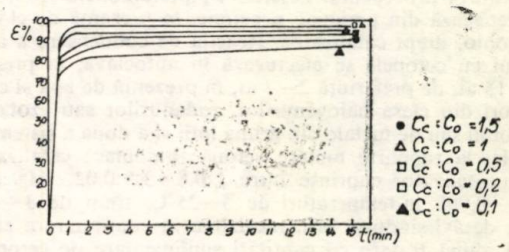


Fig. 5. Influenţa concentraţiei colectorului asupra separării Cu(II) cu NaLS (gaz generator de bule—aer).

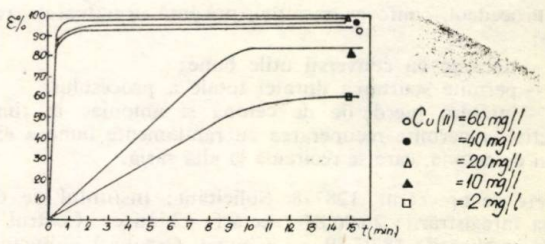


Fig. 6. Separarea Cu(II) cu NaLS la diferite concentraţii ale Cu(II) (gaz generator de bule—aer).

Bibliografie

1. LEMLICH, R., Ind. Eng. Chem., **60**, nr. 10, 1968, p. 16.
2. GAUDIN, A. M., „Flotation", New York, 1967.
3. SEBBA, F., „Ion Flotation", Elsevyer, New York, 1962.
4. LANGMUIR, I. şi SCHAEFER, V. I., J. Am. Chem. Soc. **59**, 1937, p. 2400.
5. LEMLICH, R., „Adsorbtive Bubble Separation Techniques", Academic Press, Londra, 1972.
6. KUZKIN, S. F. şi GOLMAN, A. M., „Flotaţia ionov i molecul", Nedra, Moscova, 1973.
7. MAHNC, E. J. şi PINFOLD, T. D., Chem. Ind., **23**, 1966, p. 1299.
8. RUBIN, J. A. şi JOHNSON, J. D., Ind. Engn. Chem., Process Dessign. Developp, **5**, nr. 4, 1966, p. 368.
9. ANASTASIU, S. şi JELESCU, E., „Detergenţi şi alţi agenţi activi", Ed. Tehnică, 1968.
10. CĂDARIU, I. „Chimie fizică" I, Ed. Tehnică, 1967.
11. SEBBA, I., Nature, **184**, 1959, p. 1062.
12. RUBIN, J. A. şi JOHNSON, J. D., Analyt. Chem., **39**, nr. 3, 1967, p. 298.
13. GRIEVES, R. B., WILSON, T. E. şi AHICH, KY., A. I. Ch. E. J., **11**, 1965, p. 822.
14. SCRÎLEV, L. D. şi MOKRUŞIN, C. S., J. Prikladnii Khim, **36**, 1963, p. 454.
15. PUŞCAREV, V. F., Radiohimia, **1**, 1967, p. 40.
16. DAVIES, B. M. şi SEBBA, F., J. Appl. Chem, **17**, 1967, p. 40.
17. GRIEVES, R. B. şi SCHWARTZ, S. M., J. Amer. Wat. Works. Asooc, **58**, 1966, p. 9.
18. KARGER, B. L. şi ROGERS, L. B., Analyt. Chem., **33**, nr. 9, 1966, p. 264.
19. LUSHER, J. A. şi SEBBA, F., J. Appl Chem, **15**, 1965, p. 577.
20. AOKI, N. şi SASAKI, T., Bull, Chem. Soc. Japan, **39**, nr. 5, 1966, p. 136.
21. GRIEVES, R. S., Canad. J. Chem. Eng., **41**, nr. 6 1963, p. 285.
22. LOVELL, V. M. şi SEBBA, F., Analyt. Chem., **38**, nr. 13, 1966, p. 1926.
23. RUBIN, J. A., J. Amer. Wat. Works. Assoc., **832**, 1968, p. 136.
24. LEJA, J., „Surface Chemistry of froth flotation", 1983.
25. SCHNEPH, R. W., Chem. Eng. Progr., **55**, nr. 5, 1959, p. 245.
26. DAVIES, B. M. şi SEBBA, F., J. Appl. Chem. **16**, nr. 10, 1966, p. 293.
27. RASE, M. W. şi SEBBA, F., J. Appl. Chem., **19**, 1969, p. 185.
28. SPARGO, P. E. şi PINFOLD, T. A., Separation Science, **5**, 1970, p. 619.
29. RUBIN, J. A. Anal. Chem., **41**, 1966, p. 1133.
30. KARGER, B. L. şi GRIEVES, R. S., Separ, Science, **2**, 1967, p.401.
31. PINFOLD, T. A. şi MAHNE, E. J., J. Appl. Chem., **19**, 1969, p. 188.
32. LEWANDOVSKI, R., Cebedeau Becowa, **407**, 1977, p. 321.
33. MELOILLE, B., J. Colloid Interface Sci., **57**, 1976, p. 94.
34. HIARDE, MASATAKA, Jap. Analyst, **23**, nr. 5, 1974, p. 522.
35. SCRÎLEV, L. D., J. Prikl. Khim., **46**, nr. 5, 1973, p. 1124.
36. STOICA, L., Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Iaşi, 1978.
37. STOICA, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 11, 1988, p. 947.
38. CHARLOT, G., „Les Methodes de la chimie analytique", Ed. Masson et Cie Editeurs, Paris, 1966.

Intrat în redacţie: 15.VI.1989

brevete

PROCEDEU PENTRU SINTEZA 4-PIPERIDINONELOR SUBSTITUITE

Brevet nr. 97346

Conform procedeului descris, 4-piperidinonele substituite se sintetizează din amoniac şi cetone, în prezenţă de clorură de amoniu, drept catalizator. Reacţia de condensare a amoniacului cu cetonele se efectuează în autoclavă, la presiuni de 1—15 at, de preferinţă 2—7 at, în prezenţă de apă şi cocatalizatori din clasa halogenurilor, rodanurilor sau azotaţilor de amoniu sau de metale din grupa întîi şi a doua a sistemului periodic, la rapoarte molare cetonă: amoniac: catalizator: apă: cocatalizator cuprinse între 1:0,8—3,5:0,02—0,09:0—0 0,08:0—0,008, la temperaturi de 5—25°C, timp de 3—5 h, reacţia desăvîrşindu-se prin încălzirea în continuare a amestecului, după tratare cu cantităţi suplimentare de cetonă şi catalizator, în raport de greutate 1—4:0,01:1 faţă de cetona introdusă iniţial, la 70—100°C, la presiunea proprie a sistemului, timp de 8—15 h, iar produsul izolîndu-se prin distilarea fracţionată a stratului organic separat la tratarea masei de reacţie, la 15—25°C şi presiunea atmosferică, cu hidroxid de sodiu solid.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— decurge cu conversii utile bune;
— permite scurtarea duratei totale a procesului;
— înlătură pierderile de cetonă şi amoniac în timpul reacţiei şi permite recuperarea cu randamente bune a excesului de cetonă, care se recirculă la altă şarjă.

Cerere de brevet nr. 128778
Data înregistrării: 26.06.87
Data publicării: 18.07.89
Int. Cl[4].: C07D211/44

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică — Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic — Piteşti.

COMPOZIŢIE DE CAUCIUC PENTRU FABRICAREA BENZILOR DE RULARE ALE ANVELOPELOR

Brevet nr. 96995

Invenţia se referă la o compoziţie de cauciuc pentru fabricarea benzilor de rulare ale anvelopelor, pe bază de cauciuc poliizoprenic, în amestec cu cauciuc butadienstirenic şi cu cauciuc 1,4-*cis*-polibutadienic.

Compoziţia conform invenţiei, în scopul valorificării deşeurilor provenite din măcinarea produselor de cauciuc vulcanizat, conţine bavuri şi şape de la deşaparea anvelopelor sub formă de pudretă fină, cu granulaţia de 0,4—0,9 mm, sau sub formă de pudretă ultrafină, cu granulaţia sub 0,5 mm, în proporţie de 1—45 p. gr. raportat la 100 p. gr. cauciuc amestec.

Compoziţia conform invenţiei are următoarele avantaje:

— valorificarea pudretei provenite din cauciuc vulcanizat;
— reducerea consumului de materii prime;
— menţinerea indicatorilor fizico-mecanici în limite corespunzătoare.

Cerere de brevet nr. 125757
Data înregistrării: 08.12.86
Data publicării: 1.06.89
Int. Cl[4].: C08L17/00

Solicitant: Centrala Industrială de Prelucrare Cauciuc şi Mase Plastice, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea de Anvelope — Zalău, judeţul Sălaj.

DAN RUSU

Sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente utilizînd metode din domeniul inteligenței artificiale.

I. Sinteza sistemelor de coloane de distilare utilizînd metode de căutare neinformată

Ç.Z.: 66.048:681.3

Sinţez sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecnrilor multicomponente reprezinto o problemă combinatorie de dimensiuni mari, pentru a cărei rezolvare se pot utiliza metode de căutare din domeniul inteligenţei artificiale. Se descriu metodn de căutare neinformatr, algoritmii de colcul utilizati şi reznltatele oţinuţe sint discutate.

The problem of the distillation sequences synthesis for multicomponent mixtures separation is a largely combinatorial one; in order to solve it, searching methods of arificial intelligence can be used. Blind-searching methods are described and the applied algorithms and their results are discussed.

Проблема синтеза систем перегонных колонн для разделения многокомпонентных смесей является комбинаторной проблемой больших размеров для решения которой могут быть использованы методы поиска из области искусственной интеллигенции. Описываются методы неинформированного поиска, используемые при рсчёте алгоритмы и обсуждаются полученные результаты.

Ca urmare a utilizării pe scară largă a calculatoarelor electronice în ingineria chimică, eficienţa acesteia a crescut considerabil datorită posibilităţii de prelucrare a datelor cu viteze mari, de către calculatoare şi înlocuirea calculelor manuale cu cele efectuate automat.

Una dintre cele mai dificile probleme ale ingineriei chimice, a cărei rezolvare este facilitată de utilizarea calculatoarelor electronice, o constituie generarea schemelor tehnologice ale proceselor, adică „sinteza proceselor cu ajutorul calculatorului".

Dificultatea principală în sinteza structurii procesului constă în faptul că există un număr foarte mare de aranjamente ale echipamentelor şi că o examinare a fiecăruia dintre acestea, chiar utilizînd un calculator electronic, nu este posibilă.

Problemele de sinteză a sistemelor de proces sînt probleme combinatorii de dimensiuni mari, care necesită tehnici speciale de rezolvare.

Dr. ing DAN RUSU, Centrul de Calcul – Bucureşti al Ministerului Industriei Chimice şi Petrochimice

Problema de sinteză generală a proceselor de separare a amestecurilor multicomponente se poate enunţa astfel: alegerea separatorilor corespunzători (metoda de separare şi punctul de scindare) precum şi secvenţa lor, pentru minimizarea costului general al unui proces de separare, care separă un amestec de N componente într-un număr dat de produse, utilizînd S metode de separare diferite [1]. În multe procese de separare, distilarea este posibilă şi, în mod frecvent, reprezintă mijlocul cel mai atractiv din punct de vedere economic pentru separarea componentelor dintr-un amestec multicomponent; şi în acest caz, problema poate fi, în continuare, una de dimensiuni foarte mari, cînd se separă un număr mare de componente.

King [2] indică o formulă de recurenţă pentru determinarea numărului de secvenţe de separare posibile pentru separarea prin distilare a unui amestec R — component în R produse:

$$S_R = \sum_{j=1}^{R-1} S_j S_{R-j} \qquad (1)$$

Pornind cu $S_1 = S_2 = 1$ se pot genera valorile din tabelul 1:

Tabelul 1

NUMĂRUL DE SECVENȚE DE DISTILARE POSIBILE PENTRU UN AMESTEC DE ALIMENTARE FORMAT DIN R COMPONENTE

Nr. de componente, R	Nr. de secvențe posibile, S_R
2	1
3	2
4	5
5	14
6	42
7	132
8	429
9	1 430
10	4 862
11	16 796

Cînd numărul de componente de separat crește, numărul de secvențe posibile crește rapid, după cum se poate vedea în tabelul 1.

Metodele de sinteză a sistemelor de coloane de distilare, descrise în literatura de specialitate, cuprind: *tehnici euristice* (abordări calitative [3, 4], abordări cantitative [5—7] și ca subproblemă a sintezei proceselor de separare [8—10]), *metode algoritmice* (programarea dinamică [11], strategia „branch and bound" [1], metode de căutare ordonată [12]), *strategii evolutive* [13], precum și *strategii specifice* de sinteză pentru sistemele de coloane de distilare integrate termic [14—16].

Aceste metode sînt consumatoare mari de timp, necesitînd și efort de calcul mare, excepție făcînd tehnicile de lucru euristice, care, deși realizează explorări ușoare și rapide ale tuturor secvențelor de distilare, pot duce la erori mari de calcul, prin utilizarea unei reguli euristice predominante, sau a unui set de reguli euristice în conflict, ponderate între ele într-un mod subiectiv.

În vederea obținerii unor metode noi, îmbunătățite, pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare a amestecurilor multicomponente, problemă combinatorie de dimensiuni mari, au fost utilizate strategii de căutare din domeniul inteligenței artificiale [17], care utilizează conceptele de *stări ale problemei* și de *operatori*.

Rezolvarea problemelor prin căutare iterativă, ghidată euristic într-un spațiu al soluțiilor posibile, reprezintă o temă dominantă a cercetării în domeniul inteligenței artificiale, cuprinzînd arii ca: rezolvarea automată a problemelor, demonstrarea teoremelor, teoria jocurilor etc.

Pentru rezolvarea problemelor combinatorii, *o stare a problemei* reprezintă o configurație particulară a elementelor componente. Configurațiile, inițială și finală, reprezintă stările inițială, respectiv, finală.

Spațiul stărilor, care se obține din starea inițială, constă din toate acele configurații ale elementelor, care se pot obține prin deplasarea acestora, efectuînd mișcări permise.

Un *operator* transformă o stare într-o altă stare. În limbajul de stări și operatori, o soluție a unei probleme combinatorii reprezintă o secvență de operatori, care transformă o stare inițială într-o stare finală. Este util a se imagina spațiul stărilor care se obține din starea inițială ca un *graf*, ale cărui noduri corespund stărilor problemei; nodurile sînt legate prin arce care corespund operatorilor.

O soluție a unei probleme combinatorii poate fi obținută printr-un *proces de căutare pe graf*, care, mai întîi, aplică operatori la starea inițială pentru a produce stări noi, apoi, aplică operatorii la acestea și așa mai departe pînă ce se obține starea finală.

În procesul de rezolvare a problemelor combinatorii nu se lucrează cu elemente fizice propriu-zise, ci cu descrieri de configurații (descrieri de stare); transformările acestora utilizează *reguli de rescriere*, care definesc modul în care un șir de caractere poate fi transformat în altul.

Adeseori, este convenabil să se asocieze costuri arcelor, pentru a reprezenta costul aplicării operatorului corespunzător. Costul unui drum între două noduri este suma costurilor arcelor, care conectează nodurile pe drumul respectiv. În problemele de optimizare se urmărește *drumul de cost minim* între două noduri.

O specificare completă a procesului de căutare pe graf trebuie să descrie *ordinea* în care nodurile urmează să fie *expandate* (calculul tuturor succesorilor unui nod aplicînd operatorii aplicabili descrierii de stare asociate nodului). Această ordine definește cele două tipuri de metode de căutare: *metode de căutare neinformată* și *metode de căutare euristică* [18].

Aplicarea metodelor de căutare neinformată la sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente face obiectul acestei lucrări, iar aplicarea metodelor de căutare euristică, în același scop, face obiectul următoarelor două părți ale lucrării.

1. Elaborarea operatorului de lucru specific pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare.

Operatorii reprezintă *blocuri de calcul*, care transformă descrieri de stare în alte descrieri de stare. În principiu, aceștia trebuie să aibă posibilitatea de a prelucra, atît informații numerice (variabile de proiectare și de cost), cît și informații nenumerice (utilizînd reguli de rescriere).

Echipamentele de separare considerate sînt coloanele de distilare cu talere, fiind luate în considerare următoarele presupuneri:

a. Se consideră numai coloanele de distilare convenționale (cu o singură alimentare și două produse);

b. Fiecare coloană se operează cu recuperări înalte ale componentelor cheie în produse;

c. Costurile modificărilor de temperatură și presiune a fluxurilor lichide între coloane sînt neglijabile în comparație cu costul echipamentelor și a utilităților;

d. Fiecare coloană de distilare are alimentările și produsele sub formă de lichide saturate (la punct de fierbere);

e. Amestecurile de separat se consideră soluții ideale;

f. Ordinea volatilităților componentelor nu se modifică;

g. Se lucrează cu un coeficient de reflux, c, de 1,20, cu care se multiplică refluxul minim (R_{min}) pentru a se obține rația reală de reflux (R).

În vederea elaborării operatorului de lucru specific, au fost utilizate metode rapide de calcul de proiectare (metode „short-cut") a procesului de distilare, ecuații de cost și reguli de rescriere.

Metodele de calcul rapid al procesului de distilare utilizate sînt:

a. Ecuația Hengstebeck—Geddes pentru calculul distribuției componentelor la vîrful și la baza coloanei:

$$\ln(d_i/b_i) = C_1 + C_2 \ln \alpha_i \qquad (2)$$

unde:

C_1 și C_2 sînt constante de corelare;

α_i — volatilitatea relativă medie a componentului i

b. Ecuația Fenske pentru calculul numărului minim de talere:

$$N_{min} = \frac{\ln[(x_{D,LK}/x_{B,LK})(x_{B,HK}/x_{D,HK})]}{\ln \alpha_{LK}} \qquad (3)$$

c. Ecuațiile Underwood pentru calculul refluxului minim:

$$1 - q = \sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i x_{Fi}}{\alpha_i - \varnothing} \qquad (4)$$

$$R_{min} + 1 = \sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i x_{Di}}{\alpha_i - \varnothing} \qquad (5)$$

unde:

q este condiția termică a alimentării;

n — numărul componentelor în alimentare;

— rădăcina comună a ecuațiilor (4) și (5)

Φ determinată de ecuația (4) și substituită în educația (5).

d. Corelația Gilliland pentru calculul numărului de talere teoretice N, la R (rația de reflux) specificat, corelație grafică transpusă în formă analitică de Van Winkle și Todd [19]:

— pentru $0{,}0078 < X \leqslant 0{,}125$:

$$Y = 0{,}5039 - 0{,}5968\,X - 0{,}0908 \lg X \qquad (6)$$

— pentru $0{,}125 < X \leqslant 1{,}0$:

$$Y = 0{,}6257 - 0{,}9868\,X + 0{,}5160\,X^2 - 0{,}1738\,X^3 \qquad (7)$$

unde:

$$X = \frac{R - R_{min}}{R + 1} \quad \text{și} \quad Y = \frac{N - N_{min}}{N + 1}$$

e. Ecuația Kirkbride pentru calculul talerului optim de alimentare [20]:

$$\frac{m}{p} = \left\{\left(\frac{B}{D}\right)\left(\frac{x_{HK}}{x_{LK}}\right)_F \left[\frac{(x_{LK})_B}{(x_{HK})_D}\right]^2\right\}^{0,206} \qquad (8)$$

unde:

m este numărul de talere teoretice deasupra talerului de alimentare;

p — idem, sub talerul de alimentare;

B — debitul molar produs de bază;

D — debitul molar distilat;

F, B, D — indici inferiori reprezentînd alimentarea, produsul de bază, respectiv, distilatul.

Ecuațiile de cost utilizate în operatorul de lucru specific sînt cele descrise în literatură [14, 15].

Pentru obținerea nodului succesor a fost utilizată ca regulă de rescriere: „introducerea caracterului/ între codul componentului cheie ușor și cel greu, între care se face scindarea, restul șirului rămînînd nemodificat".

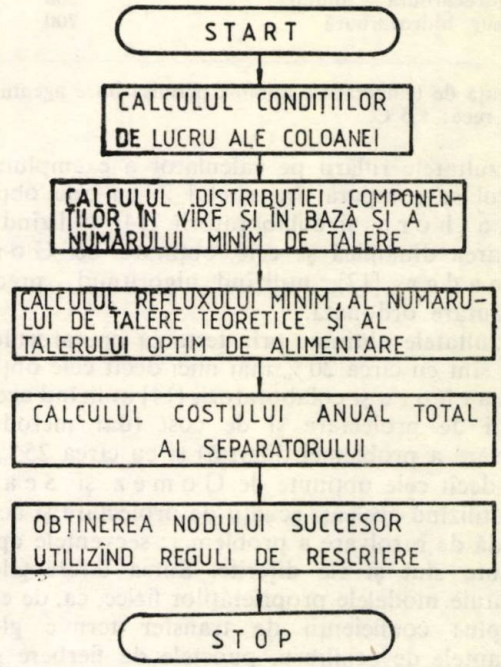


Fig. 1. Schema-bloc a operatorului de lucru GAMAO.

În figura 1 se arată schema bloc cu principalele părți componente ale operatorului de lucru GAMAO utilizat.

În vederea testării funcționării corecte a operatorului de lucru, acesta a fost inclus într-o strategie predicativă de căutare ordonată descrisă de Gomez și Seader [12] și rulat pe calculator cu un exemplu de control, utilizat de autori.

În continuare se prezintă datele utilizate pentru exemplul de control:

Amestecul de alimentare:

Componente: propan (*A*), *i*-butan (*B*), *n*-butan (*C*), *i*-pentan (*D*), *n*-pentan (*E*)

Debitul de alimentare: 907,2 kmol/h

Compoziția:

Component	Fracție molară
A	0,05
B	0,15
C	0,25
D	0,20
E	0,35

Presiune: 6,8 atm, pentru toate coloanele.

Condiția termică a alimentării: *1* (lichid saturat), pentru toate coloanele.

Condițiile de lucru în coloane

Fracțiile de recuperare a componentelor cheie în distilat și în bază: 98% pentru ambele componente cheie, în toate coloanele.

Eficiența talerelor: 80%, în toate coloanele.

Presiunea de lucru: 6,8 atm, pentru toate coloanele.

Produsele dorite : componenţii A, B, C, D, E individuali.
Date de proprietăţi fizice
Constante de echilibru lichid — vapori; relaţie exponenţială
Căldură de vaporizare: corelaţia Watson
Coeficienţi totali de transfer termic:

Sistem	K,kcal/m².h.grd
Hidrocarbură — apă	300
Hidrocarbură — amoniac	300
Abur hidrocarbură	700

Diferenţa de temperatură minimă permisă între agentul cald şi cel rece: 8,5°C.

Rezultatele rulării pe calculator a exemplului de control se compară, în tabelul 2, cu cele obţinute de Rathore şi colaboratorii [14], utilizînd programarea dinamică şi cele obţinute de Gomez şi Seader [12], utilizînd algoritmul predictiv de căutare ordonată.

Rezultatele obţinute prin testarea operatorului de lucru sînt cu circa 20% mai mici decît cele obţinute de Rathore şi colaboratorii [14] utilizînd aceleaşi ecuaţii de proiectare şi de cost (dar metodă de rezolvare a problemei diferită) şi cu circa 25% mai mari decît cele obţinute de Gomez şi Seader [12] utilizînd aceleaşi ecuaţii de proiectare şi aceeaşi metodă de rezolvare a problemei; secvenţele optime obţinute sînt şi ele diferite. Sursa diferenţelor o constituie modelele proprietăţilor fizice, ca, de exemexemplu: coeficienţii de transfer termic global, constantele de echilibru, punctele de fierbere şi de rouă, căldurile de vaporizare, care nu sînt menţionate în lucrările de comparaţie.

Avînd în vedere cele de mai sus, se poate aprecia că operatorul de lucru elaborat estimează în mod satisfăcător modelele existente în literatură şi poate fi utilizat la proiectarea unor metode noi de sinteză a sistemelor de coloane de distilare.

Tabelul 2

REZULTATE COMPARATIVE ALE RULĂRII EXEMPLULUI DE CONTROL

	Rathore şi colab. [14]	Gomez — Seader [12]	Rusu
Secvenţa optimă	ABCDE A/BCDE A/B/CDE A/B/CD/E A/B/C/D/E	ABCDE A/BCDE A/BC/DE A/B/C/DE A/B/C/D/E	ABCDE ABCD/E AB/CD/E A/B/CD/E A/B/C/D/E
Costul secvenţei optime, dolari/an	$6,4588 \times 10^5$	$4,1571 \times 10^5$	$5,176 \times 10^5$

2. Sinteza sistemelor de coloane de distilare utilizînd metode de căutare neinformată

Metodele de căutare neinformată (denumite şi metode ,,oarbe'') expandează nodurile de pe arborele de căutare a soluţiei într-o ordine care nu este afectată de poziţia nodului final [21].

Întrucît acest tip de metode prezintă o eficienţă mai scăzută (utilizarea lor poate duce la numărul cel mai mic de noduri expandate pe arborele de căutare a soluţiei problemei, dar nu şi la drumuri optime din punctul de vedere al unui anume criteriu de optimizare), utilizarea lor la sinteza sistemelor de coloane de distilare face obiectul unui număr relativ mic de publicaţii din literatura de specialitate, fiind de obicei completate cu alte metode, care să asigure un optim local al criteriului de optimizare ales [22, 23]. Totuşi, în cazurile în care utilizatorul este mai puţin interesat în obţinerea unei secvenţe optime sau în cazurile unor încercări iniţiale de rezolvare a unor probleme noi de sinteză a unor sisteme de coloane de distilare, metodele de căutare neinformată îşi dovedesc utilitatea practică.

S-au elaborat următorii algoritmi de calcul al metodelor de căutare neinformată pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare:

a. *Algoritmul de căutare pe nivel* (denumit şi algoritm ,,breadth-first'') care expandează nodurile în ordinea în care ele au fost generate;

b. Algoritmul de căutare în adîncime (denumit şi algoritm ,,depth-first''), care expandează primul nod rezultat din expandarea precedentă;

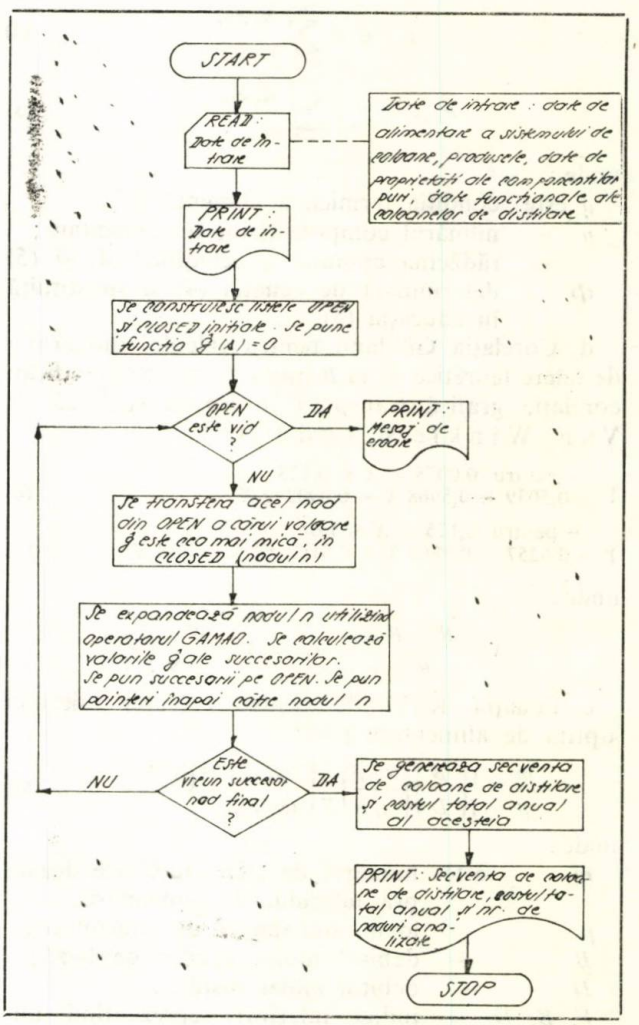


Fig. 2. Schema logică a algoritmului costului uniform pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare.

c. *Algoritmul costului uniform*, în care expandarea nodurilor din arborele de căutare a soluției se face în ordinea crescătoare a costului (denumit *g*) drumului pe graf, de la nodul inițial, la nodul curent; spre deosebire de algoritmii de la punctele *a* și *b*, acest algoritm de calcul găsește un drum de cost minim, de la nodul inițial, la cel final. Schema logică a algoritmului este arătată în figura *2*.

Algoritmii arătați la punctele *a* — *c* utilizează, pentru expandare, operatorul de lucru specific GAMAO descris la punctul *1*.

3. Rezultate ale calculului

Pe baza algoritmilor de calcul *a*, *b* și *c* prezentați, au fost elaborate programele de calcul corespunzătoare, care, rulate pe calculator cu un exemplu de control (separarea unui amestec de cinci componente — hidrocarburi saturate ușoare — în componente individuale, conform exemplului de control) au dus la obținerea unor sisteme de coloane de distilare, prezentate în continuare.

La analiza rezultatelor obținute au fost luate în considerare următoarele:

a. Reprezentarea secvenței de coloane de distilare obținute;

b. Costul total anual al secvenței obținute. În vederea posibilității de comparare cu datele de literatură disponibile, costul total anual al secvenței este exprimat în doisari/an (sau unități de cost — UC/an);

c. Numărul de noduri analizate din graful de căutare a soluțiilor pentru obținerea secvenței de coloane de distilare de la punctul a.

Numărul de noduri analizate reprezintă într-o primă aproximație o măsură a efortului de calcul depus în vederea obținerii soluției; totuși, în unele cazuri, analiza unui nod presupune calcule mai numeroase decît în alte cazuri și, ca urmare, se ia în considerare și punctul d:

d. Timp de unitate centrală de calculator pentru execuția programului de calcul (T.U.C.), exprimat în secunde.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul *3*.

În figurile 3 și 4 se arată sistemele de coloane de distilare obținute, corespunzătoare reprezentărilor secvențelor din tabelul 3, utilizînd algoritmii de căutare pe nivel și în adîncime, respectiv, algoritmul costului uniform.

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN RULAREA EXEMPLULUI DE CONTROL CU ALGORITMI DE CĂUTARE NEINFORMATĂ

Nr. crt.	Denumirea algoritmului	Reprezentarea secvenței de distilare	Costul total anual al secvenței, U.C./an	Nr. noduri analizate	T.U.C., s
1	Căutare pe nivel	ABCDE A/BCDE A/B/CDE A/B/C/DE A/B/C/D/E	597 600	41	16,48
2	Căutare în adîncime	ABCDE A/BCDE A/B/CDE A/B/C/DE A/B/C/D/E	597 600	10	6,90
3	Cost uniform	ABCDE ABC/DE AB/C/DE A/B/C/DE A/B/C/D/E	528 300	29	14,64

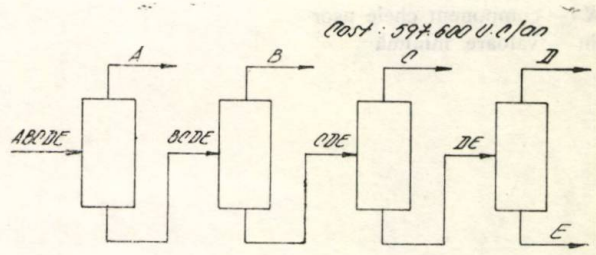


Fig. 3. Sistemul de coloane de distilare obținut, utilizînd algoritmii de căutare pe nivel și în adîncime.

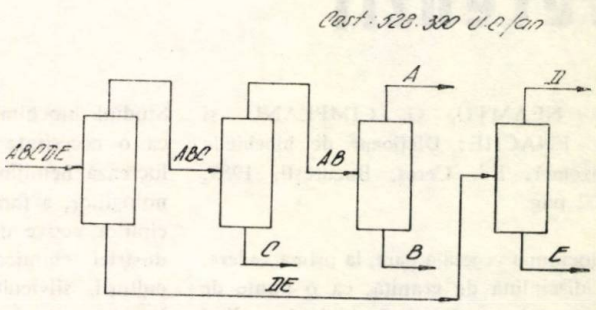


Fig. 4. Sistemul de coloane de distilare obținut, utilizînd algoritmul costului uniform.

4. Concluzii

Față de cele prezentate, se pot desprinde următoarele concluzii:

a. Metodele de căutare pe nivel și de căutare în adîncime, dintre metodele de căutare neinformată, pot duce la obținerea unei secvențe de coloane de distilare cu un efort de calcul minim, dar secvența astfel obținută nu este una de cost minim; concluzie rezultată din analiza tabelului 3.

b. Metoda costului uniform, ca o variantă mai generală a metodei de căutare pe nivel, duce la o secvență de coloane de distilare de cost minim, dar cu un efort de calcul mediu; concluzie rezultată din analiza tabelului 3.

c. Metodele de căutare neinformată, aplicate la sinteza sistemelor de coloane de distilare, prezintă, prin însăși natura lor, un grad mai redus de utilizare a tuturor informațiilor existente sau care s-ar putea obține despre sistemul de coloane de distilare, care urmează a fi proiectat. Ca urmare, au fost cercetate și elaborate și alte metode de sinteză a sistemelor de coloane de distilare, utilizînd metode din domeniul inteligenței artificiale, cu un grad mai înalt de utilizare a informațiilor disponibile despre sistem și cu rezultate previzibile o eficiență mai mare a acestora. Acest tip de metode face obiectul următoarelor două părți ale lucrării.

Notaţii

B — debit total produs de bază, kmol/h
b — debit de component în produsul de bază, kmol/h
D — debit total distilat, kmol/h
d — debit de component în distilat, kmol/h
$\check{g}$ — funcţie de cost
K — coeficient total de transfer termic, kcal/m²·h·grd
m — număr de talere teoretice deasupra talerului de alimentare
N — număr de talere teoretice
n — număr de componente în alimentare
p — număr de talere teoretice sub talerul de alimentare
q — condiţia termică a alimentării
R — raţia de reflux
x — fracţie molară în fază lichidă

Simboluri greceşti

α — volatilitate relativă
$\varnothing$ — rădăcina comună a ecuaţiilor Underwood

Indici

B — produs de bază
D — distilat
F — alimentare
HK — component cheie greu
i — component
LK — component cheie uşor
min — valoare minimă

Bibliografie

1. WESTERBERG, A. W şi STEPHANOPOULOS, G., Chem. Eng. Sci., **30**, 1975, p. 963.
2. KING, C. J., „Separation Processes", Mc Graw-Hill, New York, 1971.
3. HARBERT, W. D., Petrol. Refiner, **36**, nr. 3, 1957, p. 169.
4. HEAVEN, D. L., „Optimum Sequencing of Distillation Columns in Multicomponent Fractionation", M. S. Thesis, Univ. California, Berkeley, 1969.
5. ROD, V. şi MAREK, J., Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 1959, p. 3240.
6. NISHIMURA, H. şi HIRAIZUMI, Y., Intern. Chem. Eng., **11**, nr. 1, 1971, p. 188.
7. TEDDER, D. W şi RUDD, D. F., A.I.Ch.E.J., **24**, nr. 2, 1978, p. 303.
8. POWERS, G. J., Chem. Eng. Progr., **68**, nr. 8, 1972, p. 88.
9. THOMPSON, R. W. şi KING, C. J., A.I.Ch.E.J., **18**, nr. 5, 1972, p. 941.
10. MAHALEC, V. şi MOTARD, R. L., Comput. Chem. Eng., **1**, 1977, p. 149.
11. HENDRY, J. E. şi HUGHES, R. R., Chem. Eng. Progr., **68**, nr. 6, 1972, p. 71.
12. GOMEZ, M. A. şi SEADER, J. D., A.I.Ch.E.J., **22**, nr. 6, 1976, p. 970.
13. STEPHANOPOULOS, G. şi WESTERBERG, A. W., Chem. Eng. Sci, **31**, 1976, p. 195.
14. RATHORE, R. N. S., VAN WORMER, K. A. şi POWERS, G. J., A.I.Ch.E.J., **20**, nr. 3, 1974, p. 491.
15. RATHORE, R. N. S., VAN WORMER, K. A. şi POWERS, G. J., A.I.Ch.E.J., **20**, nr. 5, 1974, p. 940.
16. MORARI, M. şi FAITH, D. C., A.I.Ch. E.J., **26**, nr. 6, 1980, p. 916.
17. RUSU, D., Teză de doctorat, Institutul Politehnic-Bucureşti, 1988.
18. GEORGESCU, I., „Elemente de inteligenţă artificială", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1985.
19. VAN WINLE, M. şi TODD, G. W., Chem. Eng., sep. 1971, p. 136.
20. KIRKBRIDE, C. G., Petr. Refiner, **23**, 1944, p. 32
21. NILSSON, N. J., „Problem-Solving Methods in Artificial Intelligence", Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1971.
22. RODRIGO, B. F. R. şi SEADER, J. D., A.I.Ch.E.J., **21**, nr. 5, 1975, p. 885.
23. MAHALEC, V. şi MOTARD, R. L., „Structuring Process Flowsheets", 4 th. Annual Research Meeting of the Institute of Chemical Engineers, Swansea, 1977.

Intrat în redacţie: 11. V. 1989

recenzii

G. NEAMŢU, G. CÎMPEANU şi A. ENACHE: **Dicţionar de biochimie vegetală**, Ed. Ceres, Bucureşti, 1989, 302 pag.

Biochimia vegetală pare, la prima vedere, o disciplină de graniţă, ca o punte de legătură între ştiinţele fitobiologice, avînd ca obiect studiul materiei vegetale vii, şi celelalte ştiinţe, care tratează studiul materiei lipsite de viaţă, în special chimia. În realitate, această disciplină a cunoscut în ultimele trei-patru decenii o dezvoltare impetuoasă, devenind o ştiinţă de sine stătătoare, care cercetează fenomenele biologice ale organismelor vegetale cu ajutorul metodelor de investigare chimice şi fizico-chimice. Ca obiectiv prioritar, biochimia vegetală se ocupă de stabilirea substratului material al fenomenelor vieţii, de determinarea compoziţiei organismelor vegetale şi de descoperirea mecanismelor biochimice, care stau la baza fenomenelor biologice ale plantelor.

Studiul biochimiei vegetale se impune ca o necesitate pentru specialiştii care lucrează nemijlocit în domeniul biotehnologiilor, a farmaciei, a obţinerii principiilor active din plante, în cadrul industriei chimico-farmaceutice, a agriculturii, silviculturii, horticulturii, biologiei, pentru cunoaşterea temeinică a celorlalte discipline fitobiologice ca genetică, fiziologie, ameliorarea plantelor etc. şi, în deosebi, pentru a cunoaşte şi a dirija metabolismul plantelor în funcţie de nevoile societăţii.

Pentru a veni în ajutorul celor care activează nemijlocit sau vin în contact cu biochimia vegetală pentru însuşirea unor noţiuni şi reactualizarea principalilor compuşi, termeni şi procese metabolice din acest domeniu, autorii au selectat şi prezentat în lucrare, de fapt, o microenciclopedie dispusă în ordine alfabetică, circa 1500 de termeni şi noţiuni selectate dintr-o bogată bibliografie.

Autorii acordă o pondere însemnată din cuprinsul lucrării descrierii principalilor compuşi din organismele vegetale, tratînd pe scurt structura moleculară, principalele proprietăţi, răspîndirea, rolul şi utilizarea acestora. La tratarea unor clase de substanţe — glucide, lipide, proteine, alcaloizi, uleiuri volatile etc., se prezintă proprietăţile generale şi specifice, clasificarea, nomenclatura, principalii reprezentanţi etc. De asemenea, se descriu succint principalele noţiuni şi procese biochimice fundamentale, ca: fotosinteza, biosinteza şi degradarea unor compuşi chimici, biosinteza proteinelor, cicluri de reacţii etc.

Lucrarea, prin conţinut, se adresează biochimiştilor, chimiştilor organicieni şi altor categorii de specialişti care lucrează în domeniul biotehnologiilor, al industriei chimico-farmaceutice, al plantelor medicinale etc.

C.-A. COCIAŞU

VALENTIN DUMITRU
PAUL VASILESCU
DUMITRU BĂDICA

Simularea reactorului tubular de cracare a gazului metan cu vapori de apă

C.Z.: 66.023.23:66.091:547.211

Lucrarea abordează modelarea matematică a procesului de cracare a gazului metan cu vapori de apă şi rezolvarea acestui model cu ajutorul microcalculatorului HC85, în condiţiile unor date de proiectare variabile. Modelul matematic este evaluat pe baza datelor culese din instalaţiile industriale şi se referă la secţiunea de radiaţie a reformerelor de gaz metan. Rezultatele simulării sînt redate sub formă de diagrame, care prezintă profilele de conversie, de temperatură, de presiune în lungul tubului de cracare, dependenţa conversiei de condiţiile iniţiale ale procesului. Datele obţinute permit analiza şi controlul procesului, astfel încît să se obţină efectele impuse.

The paper deals with the mathematical modelling of the cracking of the methane with water vapours on a HC85 microprocessor, under the conditions of variable design data. The mathematical model is evaluated starting from data furnished by industrial plants and refer to the radiant section of the methane reformers. The simulation results are given in diagrams presenting the conversion, temperature and pressure profiles, the dependence of the conversion of the primary conditions of the process. The data make possible the analysis and the control of the process, so that the imposed effects are obtained.

В работе рассматривается математическое моделирование процесса крекинга природного газа с водяным паром и разрешение этой модели при помощи микрокомпьютера HC85 в условиях переменных проектных данных. Математическая модель оценивается на основе собранных на промышленных установках данных, относящихся к радиационным отсекам риформеров природного газа. Результаты симулирования представлены в виде диаграмм профилей конверсии, температуры, давления вдоль трубы крекинга, зависимости конверсии от начальных условий процесса. Полученные данные позволяют проводить анализ и контроль процесса с получением заданных эффектов.

Ultimele două decenii au fost martorii unei dezvoltări impetuoase a industriei chimice, adeseori caracterizată ca avînd un ritm exponenţial. Dinamica actuală a cercetării ştiinţifice şi tehnologice a impus un asemenea ritm de valorificare a informaţiilor primare încît doar echipamentele electronice de calcul au făcut posibilă realizarea lui. Corespunzător capacităţii de memorare şi vitezei de prelucrare a datelor, informaţiile sînt introduse în calculator sub formă comprimată, ca modele matematice mai mult sau mai puţin simplificate.

În această lucrare se urmăreşte simularea secţiunii de radiaţie a reactorului de reformare a gazului metan cu vapori de apă, respectiv determinarea condiţiilor la ieşirea din reactor pentru un set de date iniţiale, utilizînd un microcalculator de tip HC85. Acest tip de reactor are largi utilizări în industria chimică, pentru obţinerea gazului de sinteză (amestec în diverse proporţii de $CO—CO_2—H_2$), în cadrul instalaţiilor de amoniac, metanol, hidrogen etc.

Aspecte privind procedeul tehnologic

Secţiunea de radiaţie este formată dintr-un număr de tuburi verticale, avînd plasate între ele arzătoare cu flacără descendentă (reformer de tip „top firing"). Întrucît toate tuburile sînt alimentate cu reactanţi în paralel, modelul unui tub (fig. 1) poate fi considerat reprezentativ pentru întregul sistem.

Alimentarea cu gaz metan (echivalent) şi abur, în diverse rapoarte molare, se face continuu pe la partea superioară, amestecul trecînd descendent prin stratul fix de catalizator pe bază de nichel, dispus în

* Lucrare prezentată în cadrul Simpozionului jubiliar I.I.T.P.I.C., 1988.

Ing. VALENTIN DUMITRU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.
Dr. ing. PAUL VASILESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. DUMITRU BĂDICA, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti.

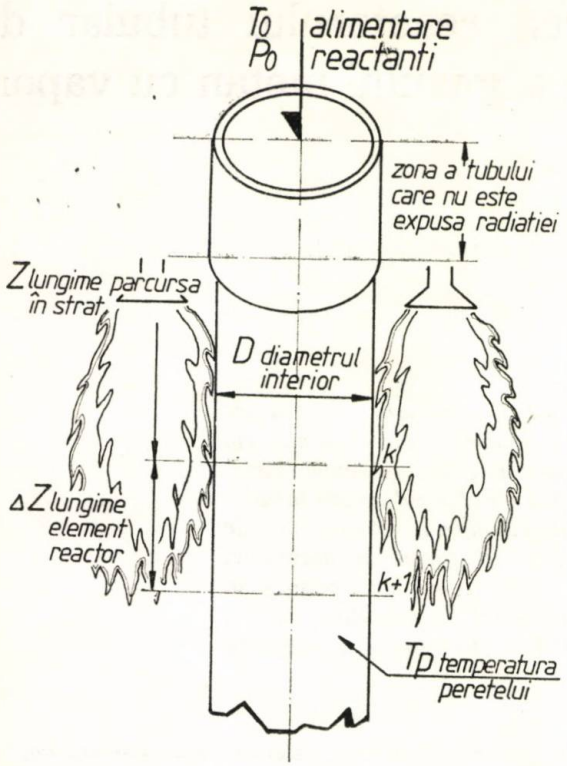


Fig. 1. Modelul fizic al reactorului.

tuburile verticale. În reactor au loc următoarele reacții principale:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2;\ \Delta H = +49{,}20\ \text{kcal/mol} \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2;\ \Delta H = -9{,}80\ \text{kcal/mol} \quad (2)$$

sau reacția totală:

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2;\ \Delta H = +39{,}40\ \text{kcal/mol} \quad (3)$$

Reacția (1) este puternic endotermă, iar reacția (2) este exotermă, pe ansamblul sistemului fiind necesar un aport însemnat de căldură, după cum rezultă din caracterul endotermic al reacției (3) (căldurile de reacție corespund unei temperaturi de 25°C). În continuare, se admite că transformarea poate fi descrisă de reacțiile principale, considerate independente (1) și (3).

În afara celor arătate, mai au loc în reformer și seriile de reacții secundare (4) și (5):

$$2\,CO \rightleftarrows C + CO_2;\ \Delta H = -41{,}20\ \text{kcal/mol} \quad a)$$

$$CO + H_2 \rightleftarrows C + H_2O;\ \Delta H = -51{,}20\ \text{kcal/mol} \quad b) \quad (4)$$

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2;\ \Delta H = +17{,}90\ \text{kcal/mol} \quad c)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2\,H_2 + 2\,CO;\ \Delta H = +59{,}10\ \text{kcal/mol} \quad a)$$

$$CH_4 + 3CO_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + 4\,CO;\ \Delta H = +47{,}80\ \text{kcal/mol} \quad b) \quad (5)$$

Reacțiile (4) au ca efect dezactivarea catalizatorului prin depunere de carbon pe suprafața acestuia. Analizînd seria de reacții, se observă condiția necesară evitării acestui fenomen. Constantele de echilibru fiind:

$$K_{p(4a)} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \quad a)$$

$$K_{p(4b)} = \frac{p_{H_2O}}{p_{CO}p_{H_2}} \quad b) \quad (6)$$

$$K_{p(4c)} = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \quad c)$$

pentru a realiza deplasarea echilibrului reacției (4b) spre stînga, ceea ce conduce la consumarea carbonului depus, pentru orice valoare a temperaturii la care are loc procesul, valoarea constantei $K_{p(4b)}$ trebuie să fie mai mică decît valorile celorlalte constante de echilibru din cadrul seriei. Din acest motiv, cît și pentru a deplasa echilibrul reacției (1) în sensul cracării gazului metan, în practică, în funcție de condițiile de operare, se lucrează cu un exces de vapori de apă peste cantitatea stoichiometric necesară, explicitat prin raportul molar $H_2O(v):CH_4$, care ia valori între 2,8 și 4,1. În calculele de simulare, reacțiile (4) și (5) sînt neglijate, avîndu-se în vedere valori ale raportului $H_2O(v):CH_4$ aflate între limitele menționate.

Modelul matematic

În scopul reducerii volumului de calcul, pentru simularea reactorului a fost adoptat un model pseudoomogen, unidirecțional, cu deplasare ideală, bazat pe cîteva ipoteze simplificatoare:

— variația parametrilor în lungul tubului de cracare este identică pentru toate tuburile care formează zona de radiație;

— căldura radiantă se consideră aceeași pentru toate tuburile și este reprezentată prin variația liniară a temperaturii peretelui exterior al tubului;

— gradienții radiali de proprietate se neglijează;

— în condițiile din reactor, gazul se consideră cu o comportare ideală.

Modelul matematic a fost evaluat pe baza datelor culese din instalațiile industriale. Din bilanțurile diferențiale de masă și căldură (fig. 2), aplicate elementului de reactor de lungime ΔZ, au fost obținute:

— ecuațiile pentru calculul gradelor de avansare a reacțiilor considerate:

$$\frac{d\zeta_{mj}}{dZ} = \frac{A_{in}\rho_{cat}}{D_m}\nu_j; \quad (7)$$

— ecuația pentru calculul temperaturii gazului:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{A_{in}\sum_j \Delta H_j r_j}{D_m c_p}\rho_{cat} + \frac{D\cdot K_T(T_p - T)\,dZ}{D_m c_p dZ}; \quad (8)$$

iar pe cale empirică [1]:

— ecuația pentru calculul temperaturii peretelui exterior al tubului:

$$T_p = 980 + 9{,}50\,Z_D - Z_D^2/10, \quad (9)$$

unde $Z_D = Z - 1$;

— ecuația pentru calculul variației constant proporționale a presiunii gazului reactant:

$$\frac{dp}{dZ} = -3\cdot 10^{-10}\,G^2/\rho; \quad (10)$$

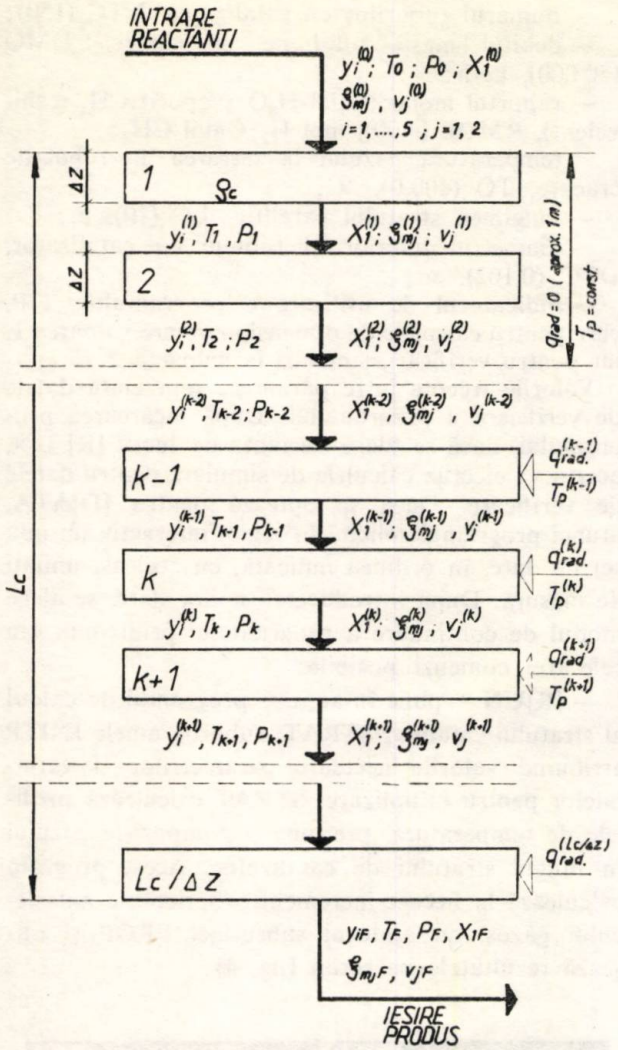


Fig. 2. Bilanțul diferențial aplicat elementului de reactor.

— ecuația pentru calculul coeficientului total de transfer termic, considerîndu-se transferul termic pentru două rezistențe termice majore, respectiv rezistența stratului-limită la peretele interior al tubului și rezistența la transferul termic în stratul de catalizator:

$$K_T\left[\frac{D_p}{\lambda}\right] = 2{,}58\ \mathrm{Re}_p^{1/3}\ \mathrm{Pr}^{1/3} + 0{,}094\ \mathrm{Re}_p^{0{,}8}\ \mathrm{Pr}^{0{,}4} \qquad (11)$$

în care:

$$D_p = 6V_p/A_p\,,$$

$$\mathrm{Re}_p = D_p G/\eta_g\,,$$

$$G = D_m/A_{in}\,,$$

$$\mathrm{Pr} = \eta_g c_p/\lambda.$$

Mecanismul și cinetica reacțiilor principale de cracare au fost studiate pe catalizatori industriali pe bază de nichel, într-un domeniu larg de presiuni și temperaturi. Din studii a rezultat o serie de concluzii [2]:

— descompunerea CH_4 și reacția (3) sînt practic neglijabile în absența catalizatorului;

— reacția (2) este extrem de rapidă și echilibrul se realizează practic instantaneu în prezența catalizatorului;

— energia de activare pentru cracarea gazului metan este calculată și verificată pentru intervalul 800—900°C și are „valoarea de 31 kcal/mol;

— activitatea catalizatorului și modul de exploatare a acestuia au o importanță considerabilă asupra desfășurării reale a procesului;

— mecanismul de reacție general acceptat este ilustrat prin schema:

$$\text{— faza I: } CH_4 \xrightarrow[\text{catalizator}]{\text{suprafață}} C + 2H_2 \text{ (chemosorbție pe suprafața catalizatorului)}$$

$$\text{— faza II: } C + H_2O \xrightarrow[\text{catalizator}]{\text{suprafață}} CO + H_2$$

Faza I este cea mai lentă și determinantă de viteză. Constantele de echilibru de adsorbție se pot calcula cu relațiile:

$$K_I = 6{,}382\cdot 10^7 \exp(-154\,200/RT) \qquad (12a)$$

$$K_{II} = 88{,}690\cdot 10^7 \exp(-148\,500/RT) \qquad (12b)$$

Pentru calculul vitezelor de reacție, în această lucrare sînt utilizate expresiile de tip LHHW [3]:

$$r_1 = k_1 \frac{p_{CH_4} - \dfrac{1}{K_{p(1)}}\dfrac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{p_{H_2O}}}{1 + K_I\dfrac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_{II}\dfrac{p_{CH_4}p_{H_2O}p_{CO}}{p_{H_2}^2}} \qquad (13a)$$

$$r_3 = k_3 \frac{\dfrac{p_{CH_4}p_{H_2O}}{p_{H_2}} - \dfrac{1}{K_{p(3)}}\dfrac{p_{H_2}^3 p_{CO_2}}{p_{H_2O}}}{1 + K_I\dfrac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_{II}\dfrac{p_{CH_4}p_{H_2O}p_{CO}}{p_{H_2}^2}} \qquad (13b)$$

constantele de viteză determinîndu-se ca funcții de temperatură pe baza relațiilor:

$$k_1 = 783\cdot 10^{10} \exp(-250\,000/RT) \qquad (14a)$$

$$k_3 = 4{,}69\cdot 10^{10} \exp(-205\,900/RT) \qquad (14b)$$

Valorile constantelor de echilibru pentru diferite temperaturi se pot determina cu precizie suficientă pe baza expresiilor:

$$\lg K_{p(1)} = 9840/T + 8{,}343 \lg T - 2{,}059\cdot 10^{-3} T + 0{,}178\cdot 10^{-6} T^2 - \ldots\ldots - 11{,}96 \qquad (15a)$$

$$\lg K_{p(3)} = -7643{,}931/T + 8{,}6401 \lg T - 1{,}7061\cdot 10^{-3} T + \ldots\ldots + 0{,}1272\cdot 10^{-6} T^2 - 15{,}14467 \qquad (15b)$$

Pentru definirea completă a modelului sînt necesare relațiile pentru calculul variației căldurilor de reacție. Acestea se calculează din căldurile de formare, luîndu-se în considerare variația cu temperatura conform ecuației:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T} \Delta c_p\, dT \qquad (16)$$

În urma integrării ecuației (16), rezultă expresiile:

$$\Delta H_1 = 45156{,}925 + 16{,}4814\, T - 9{,}919\cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}766\cdot 10^{-6} T^3 + \ldots\ldots + 0{,}11\cdot 10^5/T \qquad (17a)$$

$$\Delta H_3 = 33491{,}145 + 20{,}541\ T - 10{,}615.10^{-3}\ T^2 + \\ + 1{,}085.10^{-7}\ T^3 + \ldots\ldots + 2{,}04.10^{-5}/T \qquad (17b)$$

Pentru calculul proprietăților amestecului gazos au fost folosite relațiile Redlich — Kwong, pentru densitate, Arnold, pentru viscozitatea componenților, și Henring și Zipperer, pentru viscozitatea amestecului. Pentru calculul căldurilor molare se pot utiliza relațiile:

$$c_{pCH_4} = 3{,}422 + 17{,}845.10^{-3}\ T - 4{,}165.10^{-6}\ T^2 \qquad (18a$$

$$c_{pH_2O} = 7{,}187 + 2{,}3722.10^{-3}\ T - 2{,}084.10^{-7}\ T^2 \qquad (18b$$

$$c_{pH_2} = 6{,}947 - 0{,}1999.10^{-3}\ T + 4{,}808.10^{-7}\ T^2 \qquad (18c$$

$$c_{pCO} = 6{,}250 + 0{,}9800.10^{-3}\ T - 0{,}110.10^{-5}\ T^2 \qquad (18d)$$

$$c_{pCO_2} = 10{,}550 + 2{,}1600.10^{-3}\ T - 2{,}040.10^{-5}\ T^2 \qquad (18e)$$

Programul de calcul

În scopul simulării reactorului de reformare, a fost realizat un program în BASIC, denumit „STEAMREF" și având următoarea componență:

P STEAMREF	00096 00001
C R	06912 16384
P Rcode	32340 00006
C Rsch	06912 16384

Programul se bazează pe modelul matematic și metodele de rezolvare prezentate anterior, în componența sa intrînd subprogramele următoare (fig. 3):

DATA — atribuie valori variabilelor de intrare. Acestea cu unitățile de măsură respective sînt:

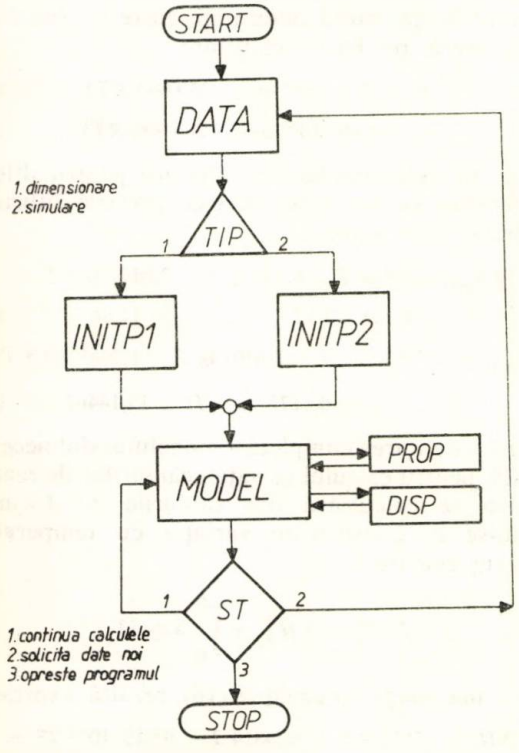


Fig. 3. Schema logică simplificată a programului de calcul.

— numărul tuburilor cu catalizator, NTC (150);
— debitul masic total de alimentare, DMO (50 000), kg/h;
— raportul molar inițial H_2O (vapori):CH_4 (echivalent), RMOL (4,00), mol H_2/Omol CH_4;
— temperatura gazului la intrarea în tubul de cracare, TO (400,0), °C;
— lungimea stratului catalitic, LC (10), m;
— diametrul interior al tubului cu catalizator, DTC (0,102), m;
— indicatorul de utilizare a programului, TIP, care pentru calculele de dimensionare are valoarea 1, iar pentru verificări, simulări ia valoarea 2.

Valorile trecute între paranteze reprezintă datele de verificare a programului. După încărcarea programului, dacă se alege varianta de lucru [R] UN, acesta va efectua calculele de simulare pentru datele de verificare. Dacă se optează pentru [D]ATA, atunci programul solicită în regim interactiv un nou set de date, în ordinea indicată, cu aceleași unități de măsură. După introducerea noilor date, se alege modul de continuare a programului printr-una din cele trei comenzi posibile:

— [R]UN — pune în acțiune programul de calcul al stratului catalitic, STRAT, subprogramele INITP atribuind valorile necesare parametrilor și variabilelor pentru inițializare. STRAT calculează profilele de temperatură, presiune și compoziția gazului în lungul stratului de catalizator. Acest program calculează la fiecare increment proprietățile amestecului gazos, cu ajutorul subrutinei PROP și afișează rezultatele pe ecran (fig. 4);

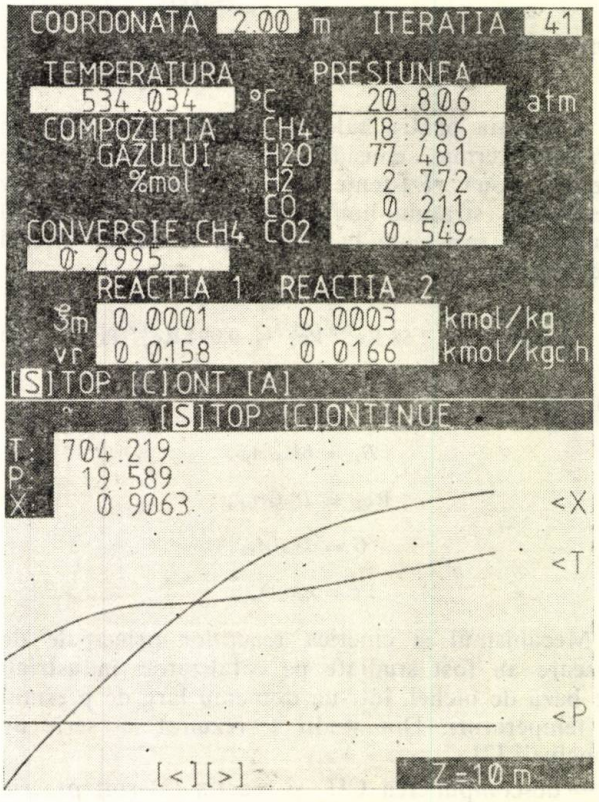


Fig. 4. Modul de afișare a rezultatelor cu subrutina DISP.

— [I]NFO — prezintă procedeul tehnologic adoptat, pe baza unei scheme simplificate;

— [A]BORT — reiniţializează programul.

Cu acest program, rezultatele pot fi afişate în două moduri:

A. Sub formă de tabel, dacă se alege varianta [R]ESULTS. În această situaţie vor fi afişate pe ecranul monitorului, cu un pas de 0,50 m, următoarele mărimi specifice procesului simulat:

— coordonata Z, m;

— numărul iteraţiei curente;

— temperatura gazului, °C;

— presiunea gazului, atm;

— compoziţia gazului $Y(i)$, % mol., unde i ia valori între 1 şi 5 pentru CH_4, H_2O, H_2, CO, respectiv CO_2;

— gradele de avansare ale celor două reacţii considerate, kmol/kg;

— vitezele reacţiilor considerate, $kmol/kg_{cat} \cdot h$;

— gradul de conversie a metanului, $mol_{transf.}/mol_{init.}$

B. Sub forma unor curbe de variaţie a temperaturii, gradelor molare de avansare şi conversiei metanului în lungul reactorului, cu afişarea valorilor la fiecare 5 cm, dacă se optează pentru [G]RAPH.

După încheierea calculelor apar trei tipuri de comenzi posibile:

— [G]RAPH — pentru reprezentarea grafică a variabilelor, cu posibilitatea citirii valorilor din diagrame;

— [A]BORT — face posibilă reluarea cu un nou calcul;

— [N]EW — şterge programul din memoria calculatorului.

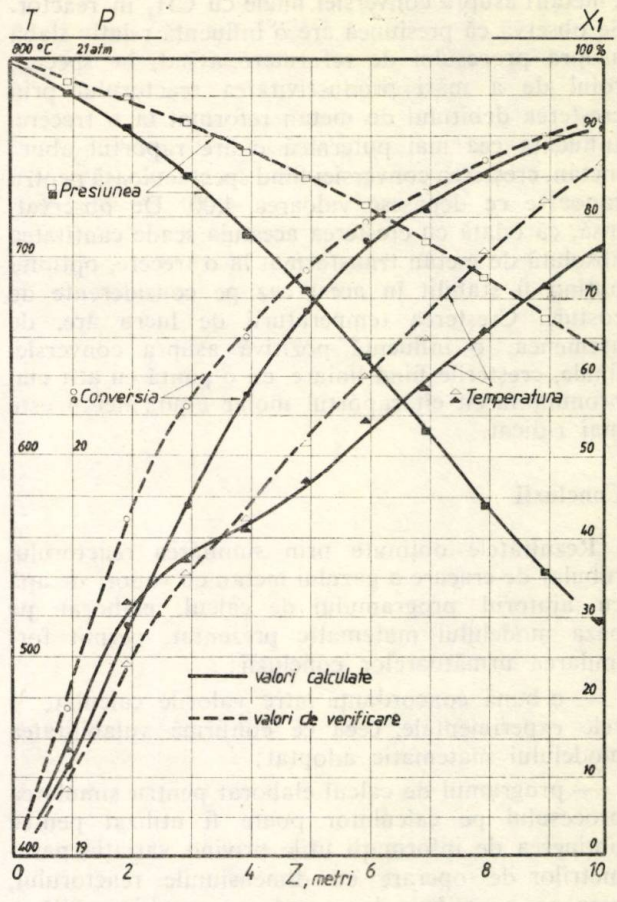


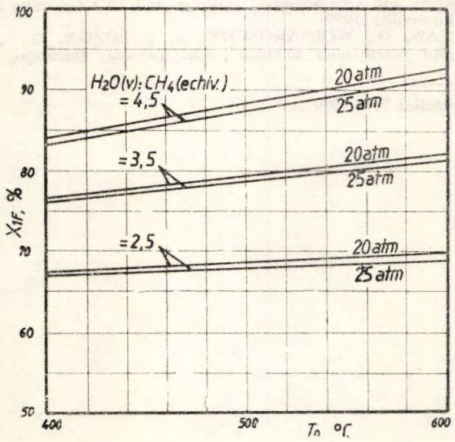
Fig. 5. Variaţia parametrilor în lungul tubului de reformare.

Rezultatele simulării

Pentru a se verifica valabilitatea programului de calcul elaborat, utilizînd datele măsurate într-un reactor industrial, în figura 5 se prezintă variaţia temperaturii, presiunii şi conversiei cu lungimea reactorului. Se observă o bună concordanţă a rezultatelor modelului cu valorile reale [4], diferenţele relative maxime fiind de 16%, pentru conversie, 2,5%, pentru temperatură, şi 3,5%, pentru presiune.

De menţionat că distanţarea curbei calculate de cea reală, pentru conversie, este mai accentuată pe primii 5 m ai reactorului, cele două curbe apropiindu-se mult pe porţiunea finală. Distanţarea se datoreşte, în special, utilizării unui pas de integrare relativ mare (0,05 m), impus atît de limita capacităţii de memorare a calculatorului, cît şi de viteza redusă de calcul.

În figura 6 se prezintă influenţa parametrilor de operare (temperatură, presiune, raport molar abur:



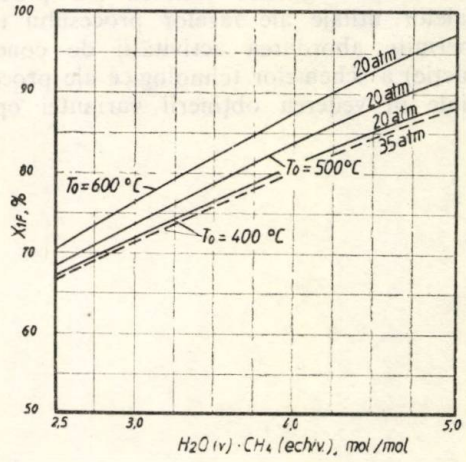


Fig. 6. Influenţa temperaturii, presiunii şi raportului molar vapori de apă/metan echivalent, ca date de intrare, asupra conversiei finale a metanului.

: metan) asupra conversiei finale cu CH_4 în reactor. Se observă că presiunea are o influenţă relativ slabă asupra procesului de reformare, avînd, în special, rolul de a mări productivitatea reactorului prin creşterea debitului de metan reformat la o trecere. Influenţa cea mai puternică o are raportul abur: metan, creşterea conversiei fiind spectaculoasă pentru rapoarte ce depăşesc valoarea 4,00. De observat, însă, că odată cu creşterea acestuia scade cantitatea absolută de metan transformat la o trecere, optimul putînd fi stabilit în acest caz pe considerente de costuri. Creşterea temperaturii de lucru are, de asemenea, o influenţă pozitivă asupra conversiei finale, creşterile fiind liniare, cu o pantă cu atît mai pronunţată cu cît raportul molar abur: metan este mai ridicat.

Concluzii

Rezultatele obţinute prin simularea reactorului tubular de cracare a gazului metan cu vapori de apă cu ajutorul programului de calcul, elaborat pe baza modelului matematic prezentat, permit formularea următoarelor concluzii:

— o bună concordanţă între valorile calculate şi cele experimentale, ceea ce confirmă valabilitatea modelului matematic adoptat;

— programul de calcul elaborat pentru simularea procesului pe calculator poate fi utilizat pentru obţinerea de informaţii utile privind variaţia parametrilor de operare cu dimensiunile reactorului, ceea ce contribuie la o reducere considerabilă a timpului afectat cercetării experimentale a procesului;

— microcalculatorul HC85, cu toate că dispune de o memorie de numai 48K, devine un instrument de calcul indispensabil activităţii de proiectare de proces, chiar pentru procese relativ complexe;

— pentru o analiză eficientă a procesului din punct de vedere tehnologic sau/şi economic, programul de calcul prezentat se poate cupla cu programe de calcul pentru dimensionarea reactorului în condiţii de incertitudine a unor parametri de operare;

— elaborarea de programe de calcul pentru dimensionarea de inginerie chimică (de proces) a principalelor utilaje ale fazelor procesului tehnologic permite abordarea activităţii de concepere (construcţie) a schemelor tehnologice ale proceselor industriale în vederea obţinerii variantei optime.

Simboluri:

A_{in} este suprafaţa secţiunii tubului de cracare, m^2;
A_p — suprafaţa particulei de catalizator, m^2;
c_p — capacitatea calorică la presiune constantă a gazului, kcal/mol. K;
c_{pi} — capacitatea calorică la presiune constantă a componentului i, kcal/kmol · K;
D — diametrul interior al tubului de cracare, m;
D_m — debitul masic de gaz raportat la numărul tuburilor cu catalizator, kg/h;
D_p — diametrul echivalent al particulei de catalizator, m;
F — indice reprezentînd ieşirea din tubul de cracare;
G — debitul masic de gaz raportat la suprafaţa A_{in}, kg/h · m^2;
$\Delta H^0_{T_0}$ — căldura reacţiei la 298 K, kcal/kmol;
ΔH^0_T — căldura reacţiei la temperatura T, kcal/kmol;
ΔH_j — căldura reacţiei j, kcal/kmol;
i — indice reprezentînd componentul gazului;
j — indice reprezentînd reacţia considerată;
k — indice reprezentînd numărul iteraţiei;
k_j — constanta de viteză a reacţiei j, $kmol/kg_{cat} \cdot h \cdot MPa$;
$K_{p(j)}$ — constanta de echilibru a reacţiei j, atm^2;
K_T — coeficientul de transfer termic raportat la suprafaţa A_{in}, kcal/h · m^2 · K;
$K_{I,II}$ — constantele de echilibru de adsorbţie, MPa^{-1};
L_c — lungimea stratului catalitic, m;
P — presiunea gazului, atm;
p_i — presiunea parţială a componentului i, atm;
Pr — criteriul Prandtl;
Re_p — criteriul Reynolds raportat la particula de catalizator;
T — temperatura gazului, K;
T_p — temperatura peretelui exterior al tubului, K;
v_j — viteza reacţiei j, $kmol/kg_{cat} \cdot h$;
V_p — volumul particulei de catalizator, m^3;
X_i — conversia componentului i (dacă $i = 1$, conversia CH_4);
y_i — fracţia molară a componentului i;
Z — lungimea tubului străbătut de gaz, m;
Z_D — lungimea tubului străbătut de gaz cu încălzire de la exterior, m;
η_g — viscozitatea dinamică a gazului, Pa · s;
λ — conductivitatea termică a gazului, kcal/m · h · K;
ξ_{mj} — gradul de avansare a reacţiei j, kmol/kg;
ρ — densitatea gazului, kg/m^3;
ρ_{cat} — densitatea catalizatorului în vrac, kg/m^3.

Bibliografie

1. HYMAN, M. H., Hydrocarbon Process., 47, nr. 7, 1968, p. 131.
2. * * * Imperial Chemical Industries Limited, „Catalyst Handbook", Wolfe Scientific Books, Londra, 1970, p. 64.
3. KOPSEL, R. şi MEYER, B., Chem. Techn., 32, nr. 9, 1982, p. 460,
4. * * * Haldor Topsoe, „Calculation of Tubular Reformer", Copenhaga. 1964.
5. DUMITRU, V., VASILESCU, P., BĂDICA, D. şi FLOAREA, O., „Simularea reactoarelor de cracare a gazului metan", Simpozion I.I.T.P.I.C, Bucureşti, 1988.
6. * * * United Catalysts Inc., „Physical and Thermodynamic Properties of Elements and Compounds", Girdler and CCI Catalysts Manufactures, Louisville, 1979.
7. MUNTEAN, O., WOINAROSCHY, A. şi BOZGA, G., „Aplicaţii la calculul reactoarelor chimice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

Intrat în redacţie: 7.VI.1989

SORIN BÎLDEA
GRIGORE BOZGA

Simularea proceselor gaz—solid necatalitice. Analiza modelului granulă—microparticulă

C.Z.: 681.5.015:66.099.2

Se analizează modelul granulă—microparticulă, neizoterm, nestaţionar, demonstrînd capacitatea acestuia de a simula regimuri cinetice diverse de desfăşurare a proceselor gaz—solid, de la limita controlului reacţiei chimice (cinetic), la cea a controlului transferului de masă (difuzional). Se prezintă metoda de soluţionare a ecuaţiilor modelului (colocaţie ortogonală combinată cu o metodă de integrare Runge-Kutta semiimplicită). Se analizează apariţia stărilor multiple (nestaţionare), arătîndu-se că evoluţia sistemului spre una din aceste stări se poate face după traiectorii oscilante sau după traiectorii asimptotice.

The paper analyses the nonisothermal unsteady particle—pellet model, demonstrating that the model is able to simulate a diversity of situations, from the chemical reaction control to the mass transfer control. The method of solving the model equations (orthogonal collocation and semiimplicit Runge-Kutta method) is presented. The multiple (unsteady) states are analysed, showing that the reaction system can follow an asymptotic path or an oscillating path.

Рассматривают неизотермическую, нестационарную модель гранула—микрочастица, причем показывают, что эта модель способна симулировать разнообразные кинетические режимы протекания процессов газ-твердое тело от предела контроля химической реакции (кинетического) до предела контроля переноса массы (диффузионного). Представлен метод решения уравнений модели (ортогональная колокация в сочетании с методом полунеявного интегрирования Рунге-Кутта). Рассматривается появление множественных состояний (нестационарных) причем показано, что эволюция системы к одному из этих состояний может протекать по колебательным или асимптотическим траекториям.

Reacţiile gaz—solid necatalitice apar în numeroase procese industriale, ca, de exemplu: oxidarea sulfurilor, reducerea oxizilor metalici, combustii, gazeificări, regenerarea catalizatorilor, descompunerea termică a unor substanţe organice sau anorganice, îndepărtarea poluanţilor gazoşi etc.

Cele mai simple modele folosite pentru acest tip de reacţii sînt modelul omogen [1], în care se consideră că solidul este saturat în reactant gazos şi reacţia are loc cu viteză constantă în toată masa solidului, respectiv, modelul eterogen [2], în care se consideră că există o interfaţă de reacţie care se deplasează de la exteriorul granulei de solid spre centrul acesteia (fig. 1).

Aceste două modele apar drept cazuri-limită ale modelului zonei de reacţie de grosime finită [3], care presupune că, în timpul procesului, în solid se dezvoltă, succesiv, zone de reacţie. Numărul şi dimensiunea acestor zone depind de caracteristicile fazei solide şi fazei gazoase. În acest context, modelul omogen implică o singură zonă de reacţie, granula solidă, iar modelul eterogen implică o infinitate de zone de reacţie de grosime nulă.

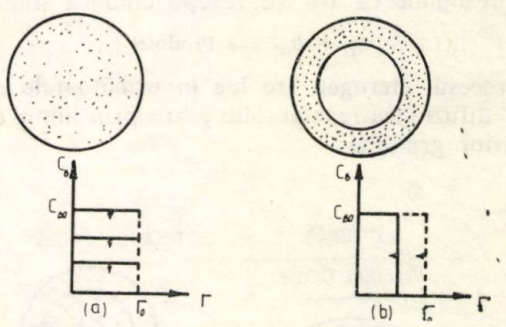


Fig. 1. Modelul omogen *(a)* şi modelul eterogen *(b)*.

Ing. SORIN BÎLDEA, Întreprinderea de Cinescoape – Bucureşti.
Dr. ing. GRIGORE BOZGA, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Modelele anterioare consideră solidul ca fiind o fază continuă. De cele mai multe ori, însă, granula de solid este alcătuită dintr-o aglomerare de microparticule. De această structură se ține seama în modelul granular (sau modelul granulă-microparticulă). Acest model este analizat de Szekely și Evans [4] și de Calvelo și Smith [5], considerînd regimul pseudostaționar și granula izotermă și neglijînd difuziunea prin stratul de produse și rzeistențele externe la transferul de masă și termic.

Perfecționări sînt aduse de Sampath, Ramachandran și Hughes [6], care aplică modelul granular neizoterm și nestaționar, la simularea regenerării catalizatorilor cocsați.

Pe baza modelului granular, Garza-Garza și Dudukovic [7] dezvoltă un model pentru simularea proceselor gaz—solid necatalitice, care ține seama de schimbările structurale care pot avea loc în solid în timpul reacției, considerînd granula, izotermă, și regimul, pseudostaționar.

Probleme de multiplicitate a stărilor și de stabilitate în cazul reacțiilor gaz—solid necatalitice sînt abordate de Wen și Wang [8] pe baza modelului eterogen. Rezultatele obținute arată că, pentru anumite valori ale parametrilor procesului, este posibilă existența stărilor multiple. Nu este discutat modul în care sistemul atinge o anumită stare.

Lucrarea de față analizează modelul granulă — microparticulă în regim neizoterm—nestaționar, demonstrîndu-se abilitatea acestui model de a simula situații diverse, de la limita controlului difuzional, la cea a controlului cinetic și sînt analizați factorii care influențează cinetica procesului. În final, pe baza modelului granulă-microparticulă, sînt abordate probleme legate de stabilitatea și multiplicitatea stărilor specifice proceselor gaz—solid, prezentîndu-se aspecte nemenționate în alte lucrări.

Modelul fizic

Solidul implicat în reacție este considerat ca fiind un ansamblu de microparticule, relativ neporoase, comprimate într-o granulă (fig. 2). În granulă, se presupune că are loc reacția chimică singulară:

$$A_{(s)} + B_{(g)} \longrightarrow \text{Produse}_{(s+g)}$$

Procesul eterogen are loc în următoarele etape:

— difuziunea reactantului gazos prin filmul de gaz exterior granulei;

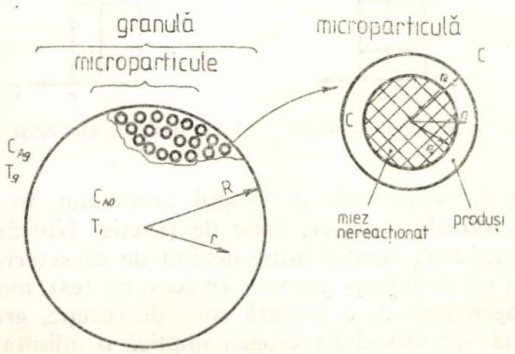


Fig. 2. Modelul granular.

— difuziunea reactantului gazos prin macroporii granulei;

— difuziunea reactantului gazos prin stratul de produse de la suprafața microparticulei;

— reacția chimică propriu-zisă;

— difuziunea inversă a produselor de reacție gazoase.

În microparticulă, apare o suprafață de reacție, care, pe măsură ce solidul se consumă, se deplasează de la exteriorul spre interiorul microparticulei (ca în modelul eterogen).

Ipoteze

Pentru obținerea modelului matematic se pot face următoarele ipoteze:

— granula și microparticulele sînt sferice;

— gradienții de temperatură din microparticulă pot fi neglijați;

— reactantul solid este uniform distribuit în microparticulă;

— concentrația gazului care înconjoară granula este practic constantă;

— reacția chimică este de ordinul 1 în raport cu reactantul gazos și viteza de reacție este direct proporțională cu aria suprafeței de reacție;

— pentru energia de activare, difuzivitatea gazului, coeficienții de transfer de masă și termic, densitățile, căldurile specifice și căldura de reacție se consideră valori medii, constante în raport cu poziția, temperatura și schimbările de concentrație.

Modelul matematic

Ecuațiile ce constituie modelul matematic al procesului sînt:

a. Bilanțul masic al reactantului gazos în microparticulă:

$$\frac{\partial}{\partial r_i}\left(r_i^2 D \frac{\partial C_A}{\partial r_i}\right) = 0 \qquad (1)$$

$$\text{La } r_i = r_0 \quad C_A = C_{AO} \qquad (1')$$

$$r_i = r_c \qquad D\left(\frac{\partial C_A}{\partial r_i}\right)\Big|_{r_i = r_c} = k(C_A)\Big|_{r_i = r_c}$$

b. Bilanțul masic al reactantului solid în microparticulă:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3 \frac{\rho_t}{M_B}\right) = bk(C_A)\Big|_{r_i = r_c} 4.\pi.r_c^2 \qquad (2)$$

c. Bilanțul masic al reactantului gazos în granulă:

$$D_e\left(\frac{\partial^2 C_{AO}}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C_{AO}}{\partial r}\right) - v_{RA} = \varepsilon \frac{\partial C_{AO}}{\partial t} \qquad (3)$$

d. Bilanțul termic în granulă:

$$\lambda_e\left(\frac{\partial^2 T_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T_i}{\partial r}\right) + (-\Delta H)v_{RA} = \rho_s c_s \frac{\partial T_i}{\partial t} \qquad (4)$$

Prin integrarea ecuației (1) cu condițiile la limită (1'), se obține concentrația reactantului gazos la interfața de reacție, rezultînd, astfel, viteza de reacție

raportată la unitatea de volum a granulei:

$$v_{RA} = \frac{3(1-\varepsilon)r_c k C_{AO}}{r_0^3\left[1+\frac{r_c k}{D}\left(1-\frac{r_c}{r_0}\right)\right]} \quad (5)$$

Ecuațiile (2), (3), (4) se adimensionalizează notînd:

$$C = \frac{C_{AO}}{C_{Ag}}; \quad T = \frac{T_i}{T_g}; \quad \rho = \frac{r_c}{r_0}; \quad \xi = \frac{r}{R} \quad (6)$$

Se obțin, astfel, următoarele ecuații:

$$N_1 \frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi}\frac{\partial C}{\partial \xi} - \Phi^2 \rho^2 C F_2 \quad (7)$$

$$N_2 \frac{\partial T}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi}\frac{\partial T}{\partial \xi} + \beta\Phi^2 \rho^2 C F_2 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \theta} = -C F_2 \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \xi}\right)\Big|_{\xi=1} = Bi_M(1-C)\Big|_{\xi=1} \quad (a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)\Big|_{\xi=1} = Bi_H(1-T)\Big|_{\xi=1} \quad (b) \quad (10)$$

La $\theta = 0 \quad \rho = 1$

$$T = T_0(\xi) \text{ și } C = C_0(\xi) \quad (11)$$

unde:

$$F_2 = \frac{\exp[\gamma(1-1/T)]}{1+\frac{\rho(1-\rho)}{Da}\exp[\gamma(1-1/T)]} \quad (a)$$

$$\gamma = \frac{E_a}{R'T_g} \quad (b)$$

$$\Phi = R\cdot\sqrt{\frac{3(1-\varepsilon)k_0}{D_e r_0}} \quad (c)$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H)C_{Ag}D_e}{\lambda_e T_g} \quad (d) \quad (12)$$

$$N_1 = \frac{\varepsilon R^2 M_B C_{Ag} b k_0}{D_e \rho_t r_0} \quad (e)$$

$$N_2 = \frac{R^2 \rho_s c_s M_B C_{Ag} b k_0}{\lambda_e \rho_t r_0} \quad (f)$$

$$\theta = \frac{C_{Ag} M_B b k_0}{\rho_t r_0} t \quad (g)$$

$$Bi_M = \frac{k_m R}{D_e} \quad (h)$$

$$Bi_H = \frac{\alpha . R}{\lambda_e} \quad (i)$$

$$Da = \frac{D}{k_0 r_0} \quad (j)$$

Soluția ecuațiilor (7) ÷ (9) cu condițiile la limită, (10), și inițiale, (11), dă concentrația reactantului gazos, respectiv, solid și temperatura în granulă, ca funcții de timp și poziție.

Conversia reactantului solid, la un moment dat, este dată de expresia:

$$X = \int_0^1 (1-\rho^3)3\xi^2 d\xi \quad (13)$$

Soluționarea modelului matematic

Sistemul de ecuații diferențiale (7) ÷ (9), cu derivate parțiale, este transformat într-un sistem de ecuații diferențiale ordinare (cu condiții inițiale și la limită) prin colocație ortogonală.

Această metodă, descrisă de Finlayson [9] și de Villadsen și Michelsen [10], permite exprimarea derivatelor spațiale ale concentrațiilor și temperaturii, în funcție de valorile concentrațiilor, respectiv, ale temperaturii, într-un număr de puncte. Valorile discrete ale coordonatei spațiale (ξ_k, $k = 1, 2, \ldots, m+1$) se numesc puncte de colocație. Alegerea acestor puncte este arbitrară, dar se obține o precizie maximă alegînd, drept puncte de colocație, rădăcinile polinomului Jacobi de grad m. Aplicarea colocației implică utilizarea unor matrici A și B, calculate în funcție de punctele de colocație.

Sistemul (7) ÷ (9) devine:

$$N_1 \frac{dC_k}{d\theta} = \sum_{i=1}^{m+1} B_{ki} C_i - \Phi^2 \rho_k^2 F_2 C_k \quad (14)$$

$$N_2 \frac{dT_k}{d\theta} = \sum_{i=1}^{m+1} B_{ki} T_i + \beta\Phi^2 \rho_k^2 F_2 C_k \quad (15)$$

$$\frac{d\rho_k}{d\theta} = -C_k F_2, \qquad F_2 = F_2(T_k, \rho_k) \quad (16)$$

$$\sum_{k=1}^{m+1} A_{m+1,k} C_k = Bi_M(1-C_{m+1}) \quad (17a)$$

$$\sum_{k=1}^{m+1} A_{m+1,k} T_k = Bi_H(1-T_{m+1}) \quad (17b)$$

La: $\theta = 0, \qquad C_k = C_{k_0}(\xi_k)$

$$T_k = T_{k_0}(\xi_k) \quad (17c)$$

$$\rho_k = 1$$

$$k = 1,2,\ldots,m$$

Înlocuind C_{m+1} și T_{m+1} din condițiile la limită, în ecuațiile de bilanț, se obține un sistem de ecuații diferențiale cu condiții inițiale (problema Cauchy):

$$N_1 \frac{dC_k}{d\theta} = \sum_{i=1}^{m}\left(B_{ki} - \frac{B_{k,m+1}+A_{m+1,i}}{Bi_M + A_{m+1,m+1}}\right)\cdot C_i + B_{k,m+1}\frac{Bi_M}{Bi_M + A_{m+1,m+1}} - \Phi^2\rho_k^2 F_2 C_k \quad (18)$$

$$N_2 \frac{dT_k}{d\theta} = \sum_{i=1}^{m}\left(B_{ki} - \frac{B_{k,m+1}A_{m+1,i}}{Bi_M + A_{m+1,m+1}}\right)\cdot T_i + B_{k,m+1}\frac{Bi_H}{(Bi_H + A_{m+1,m+1})} + \beta\Phi^2\rho_k^2 F_2 C_k \quad (19)$$

$$\frac{d\rho_k}{d\theta} = -F_2 C_k \quad (20)$$

La $\theta = 0, \qquad \rho_k = 1$

$$C_k = C_{k_0}(\xi_k) \quad (21)$$

$$T_k = T_{k_0}(\xi_k)$$

Integrînd acest sistem de ecuații diferențiale, se obține variația în timp a temperaturii și concentra-

țiilor reactanților gazos, respectiv solid, în fiecare punct de colocație.

Integrarea folosind algoritmi uzuali (de exemplu metoda Runge-Kutta clasică), duce la un timp de calcul foarte mare, datorită caracterului „rigid" al sistemului. (Un sistem rigid este caracterizat printr-o gamă largă a valorilor proprii ale matricei coeficienților. Valoarea proprie cea mai mare determină mărimea pasului de integrare, iar valoarea proprie cea mai mică determină timpul necesar convergenței spre starea finală. Numărul de intervale necesar integrării devine proporțional cu raportul celor două valori proprii).

Integrarea acestui sistem, într-un timp rezonabil, se poate realiza printr-o metodă Runge-Kutta de tip semiimplicit [10—13].

Una din aceste metode, propusă de Michelsen [13], constă în utilizarea relațiilor de recurență:

$$y_{n+1} = y_n + R_1\mathbf{k}_1 + R_2\mathbf{k}_2 + R_3\mathbf{k}_3 \qquad (22)$$

Coeficienții $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}_3$ se determină prin rezolvarea unui sistem liniar:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= (\mathbf{I} - a\cdot h\cdot \mathbf{J})^{-1}\cdot h\cdot \mathrm{f}(y_n) \\ \mathbf{k}_2 &= (\mathbf{I} - a\cdot h\cdot \mathbf{J})^{-1}\cdot h\cdot \mathrm{f}(y_n + b_2\mathbf{k}_1) \\ \mathbf{k}_3 &= (\mathbf{I} - a\cdot h\cdot \mathbf{J})^{-1}\cdot (b_{31}\mathbf{k}_1 + b_{32}\mathbf{k}_2) \end{aligned} \qquad (23)$$

unde:

$\mathbf{I}$ este matricea unitate

h — pasul de integrare

$\mathbf{J}$ — jacobianul sistemului $\dfrac{dy}{dt} = \mathrm{f}(y)$

$a = 0{,}4358665$ (soluția ecuației $a^2 + \dfrac{3}{2}a - \dfrac{1}{6} = 0$)

$b_2 = 0{,}75$

$b_{31} = \dfrac{8a^2 - 2a + 1}{9a}$

$b_{32} = 2\,\dfrac{6a^2 - 6a + 1}{9a}$

$R_1 = 11/27 - b_{31}$

$R_2 = 16/27 - b_{32}$

$R_3 = 1$

Metoda obținută este de ordinul 3, dar poate deveni o metodă de ordinul 4 prin modul în care eroarea evaluată (prin așa-numita tehnică „full step-half step") este utilizată la corectarea rezultatului integrării.

Pentru soluționarea problemei astfel formulate, s-a elaborat un program de calcul utilizînd limbajul PASCAL. Acest program a fost implementat pe microcalculatoare de tip TIM-S, HC 85, COBRA. Programul compilat ocupă aproximativ 20 k octeți, iar simularea unui proces gaz—solid necatalitic, la nivelul granulei, durează aproximativ 20 de min.

Simularea regenerării catalizatorilor cocsați

La rezolvarea modelului matematic, au fost folosite următoarele valori numerice, specifice regenerării unei particule de catalizator, dezactivate prin cocsare, în concordanță cu datele existente în literatură:

$Da = 1428$

$Bi_M = 355$

$Bi_H = 0{,}3936$

$N_1 = 0{,}02498$

$N_2 = 0{,}130776$

$\Phi = 4{,}4146$

$\beta = 0{,}003134$

$\gamma = 24{,}45$

Datele experimentale [14] arată că, la temperaturi joase (mai mici de 500°C), etapa determinantă de viteză este reacția chimică, iar la temperaturi înalte (peste 500°C), etapa determinantă este transferul de masă al oxigenului spre zona de reacție din interiorul granulei. La temperaturi intermediare (aproximativ 500°C), atît difuziunea, cît și reacția chimică controlează procesul.

Profilele de concentrație a reactantului solid (fig. 3), obținute prin rezolvarea modelului matematic pentru temperatura fazei gazoase și temperatura inițială a granulei egale cu 500°C, sînt în concordanță cu controlul mixt reacție—difuziune observat experimental.

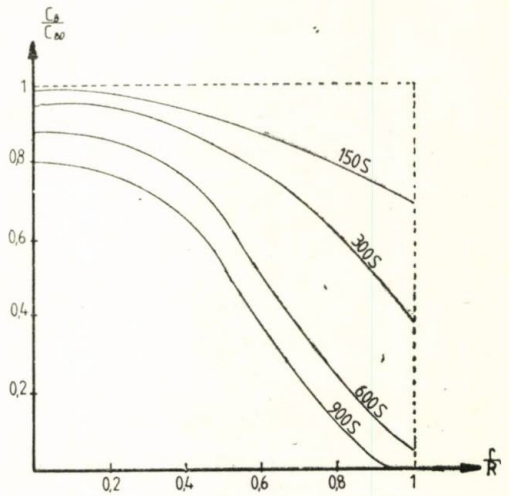


Fig. 3. Evoluția concentrației reactantului solid.

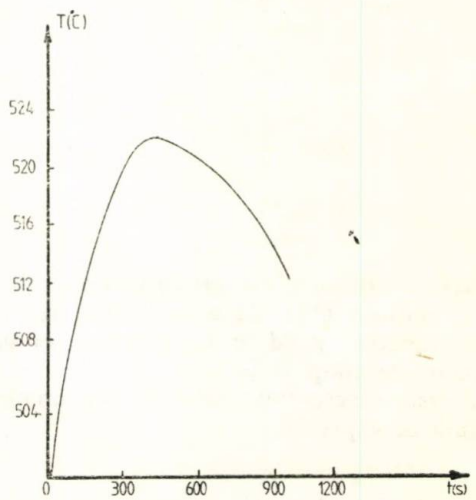


Fig. 4. Temperatura maximă în granulă în timpul regenerării.

Reacţia chimică fiind exotermă, temperatura granulei evoluează în timp după o curbă cu maxim (fig. 4). În interiorul granulei, profilul de temperatură este aproximativ plat, prezentînd un maxim puţin pronunţat. Maximul de temperatură este situat, la început, la marginea granulei, deplasîndu-se, în timp, spre centrul acesteia (fig. 5).

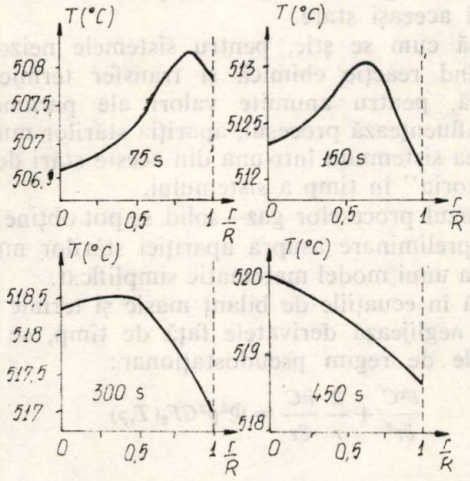


Fig. 5. Profile de temperatură în granulă.

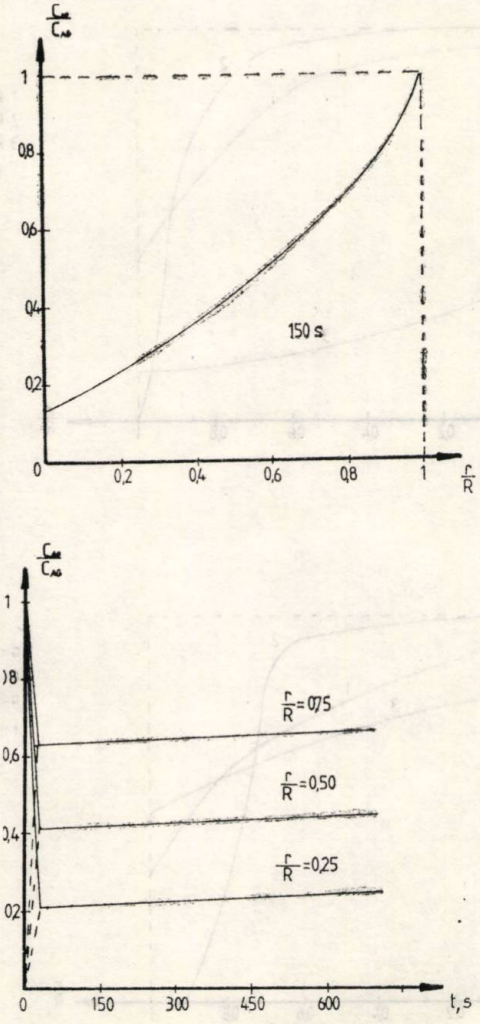


Fig. 6. Regenerarea catalizatorilor — concentraţia reactantului gazos.

Profilul concentraţiei reactantului gazos în granulă (fig. 6) este relativ staţionar şi se stabileşte repede (aproximativ 10 s de la începutul procesului).

De remarcat, că se obţin aceleaşi profile de concentraţii şi temperatură indiferent de valoarea iniţială a concentraţiei reactantului gazos în granulă.

S-a studiat, de asemenea, influenţa diverşilor parametri asupra a două mărimi importante ale procesului de regenerare: conversia reactantului solid (fig. 7) şi temperatura maximă în granulă (fig. 8).

Micşorarea dimensiunilor granulei (creşterea suprafeţei specifice) duce la creşterea conversiei. De asemenea, creşterea temperaturii şi a coeficientului de difuziune prin granulă duc la mărirea vitezei procesului, ceea ce dovedeşte că, la 500°C, procesul este controlat atît de difuziune, cît şi de cinetica reacţiei chimice. Conversia este, de asemenea, mare cînd filmul exterior de gaz prezintă o rezistenţă mare la transferul termic (Bi_H mic), fapt ce duce la o încălzire mai accentuată a granulei.

În condiţiile de lucru utilizate în lucrare, transferul termic în granulă şi transferul de masă prin filmul de gaz exterior granulei nu influenţează cinetica procesului eterogen.

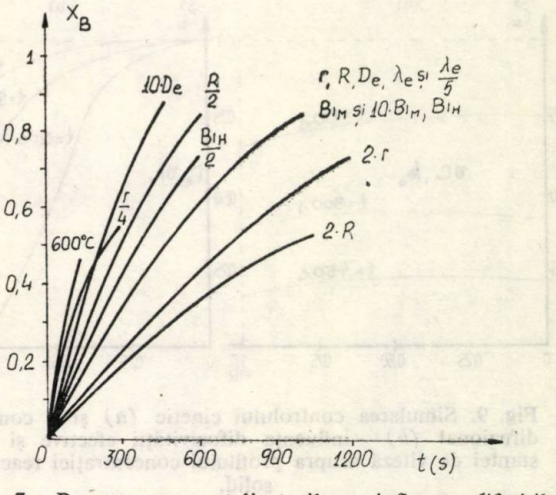


Fig. 7. Regenerarea catalizatorilor — influenţa diferiţilor parametri asupra conversiei solidului.

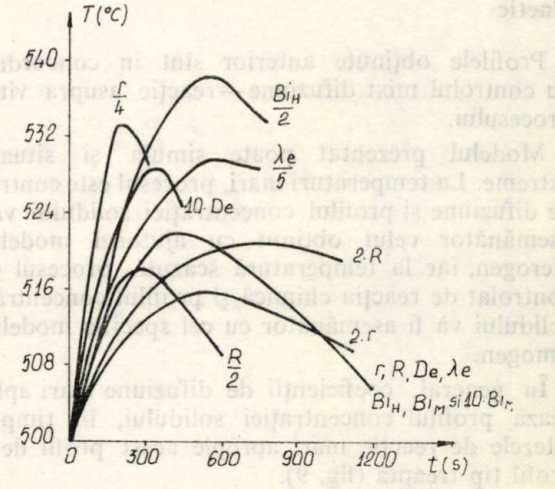
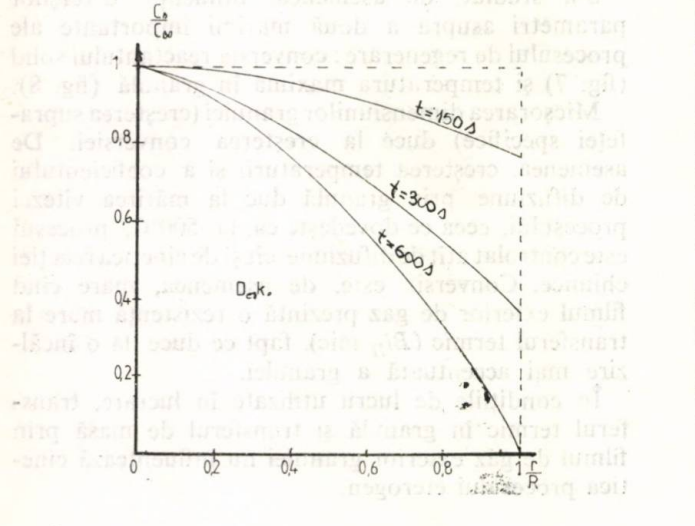


Fig. 8. Regenerarea catalizatorilor — influenţa diferiţilor parametri asupra temperaturii granulei.

În general, factorii, care măresc viteza procesului, măresc şi creşterea de temperatură în granulă. Variaţia razei granulei nu modifică sensibil maximul de temperatură, ci doar poziţia în timp a acestui maxim.



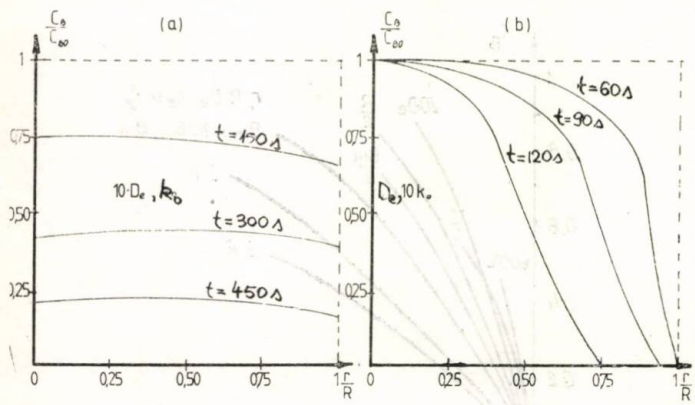


Fig. 9. Simularea controlului cinetic *(a)* şi a controlului difuzional *(b)* — influenţa difuzivităţii efective şi a constantei de viteză asupra profilului concentraţiei reactantului solid.

Simularea controlului difuzional şi a controlului cinetic

Profilele obţinute anterior sînt în concordanţă cu controlul mixt difuziune—reacţie asupra vitezei procesului.

Modelul prezentat poate simula şi situaţiile extreme. La temperaturi mari, procesul este controlat de difuziune şi profilul concentraţiei solidului va fi asemănător celui obţinut cu ajutorul modelului eterogen, iar la temperatură scăzută, procesul este controlat de reacţia chimică şi profilul concentraţiei solidului va fi asemănător cu cel specific modelului omogen.

În general, coeficienţii de difuziune mari aplatizează profilul concentraţiei solidului, în timp ce vitezele de reacţie mari apropie acest profil de un profil tip treaptă (fig. 9).

Granula mică favorizează difuziunea, iar microparticula mică favorizează reacţia chimică (fig. 10).

Stări multiple

Starea granulei, la un moment dat, este caracterizată de profilele de temperatură şi concentraţii ale reactantului gazos, respectiv, solid.

S-a arătat că pentru cazul regenerării catalizatorilor se obţin aceleaşi profile de temperatură şi concentraţii, indiferent de concentraţia iniţială a reactantului gazos din granulă, profile care caracterizează aceeaşi stare.

După cum se ştie, pentru sistemele neizoterme implicînd reacţie chimică şi transfer termic, este posibilă, pentru anumite valori ale parametrilor care influenţează procesul, apariţia stărilor multiple. Situarea sistemului într-una din aceste stări depinde de „istoria" în timp a sistemului.

În cazul proceselor gaz—solid se pot obţine informaţii preliminare asupra apariţiei stărilor multiple pe baza unui model matematic simplificat.

Dacă în ecuaţiile de bilanţ masic şi termic (7) — (9) se neglijează derivatele faţă de timp, se obţin ecuaţiile de regim pseudostaţionar:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r} = \Phi^2 \rho^2 C F_2(T,\rho) \qquad (25a)$$

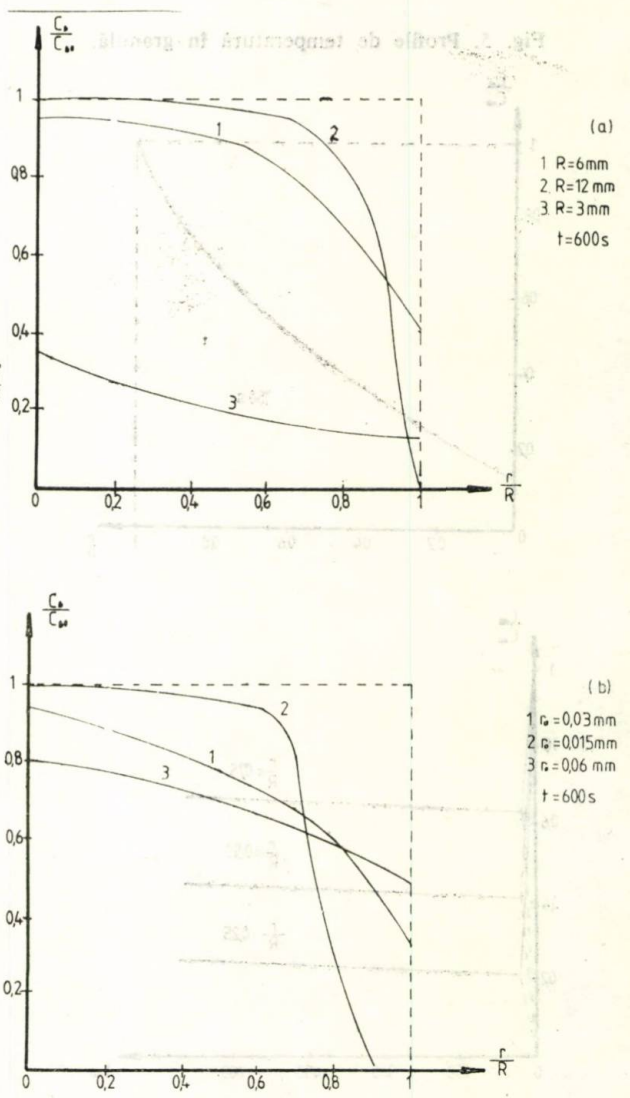


Fig. 10. Influenţa razei granulei *(a)* şi a microparticulei *(b)* asupra profilului concentraţiei reactantului solid.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r_2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T}{\partial r} = -\beta\Phi^2\rho^2 CF_2(T,\rho) \qquad (25b)$$

Neglijînd transferul termic şi masic prin filmul de gaz exterior granulei, se poate exprima temperatura, în funcţie de concentraţie (relaţia Prater):

$$T = 1 + \beta - \beta \cdot C \qquad (26)$$

Ecuaţia de bilanţ masic, după eliminarea temperaturii, se poate integra. Utilizînd colocaţia într-un punct, se obţine o ecuaţie algebrică:

$$\Phi = \sqrt{\frac{B_{11}(1-C)}{\rho^2 C \dfrac{\exp[\gamma(1-1/(1+\beta-\beta C))]}{1+\rho(1-\rho)/Da\cdot\exp[\gamma(1-1/(1+\beta+\beta C))]}}} = f(C) \qquad (27)$$

Există valori ale parametrilor Φ şi β pentru care ecuaţia de mai sus are soluţii multiple (fig. 11).

Prin analogie cu fenomenul stărilor staţionare multiple de la reactorul cu amestecare perfectă sau

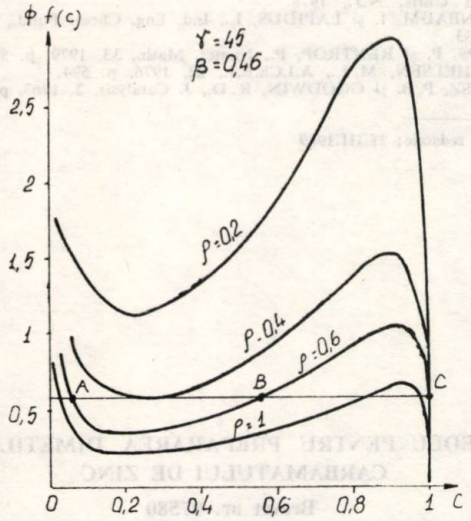


Fig. 11. Rezolvarea grafică a ecuaţiei (27).

de la procesele G—G/S catalitice, se poate spune că punctele *A* şi *C* corespund unor „puncte de funcţionare-stabilă", pe cînd punctul *B* corespunde unui „punct de funcţionare instabil".

Rezultate mai exacte se obţin prin integrarea ecuaţiilor de bilanţ de masă şi termic pentru regim nestaţionar, cu considerarea rezistenţelor externe la transferul de masă şi termic şi utilizînd mai multe puncte de colocaţie.

În funcţie de temperatura iniţială a granulei şi concentraţia iniţială a reactantului gazos din granulă, reacţia chimică poate decurge fie la temperaturi mici şi concentraţii mari ale reactantului gazos, fie la temperaturi mari şi concentraţii mici ale reactantului gazos (fig. 12).

Convergenţa spre punctul de temperatură mică şi concentraţie mare (*C*) este asimptotică în timp ce convergenţa spre punctul de temperatură mare şi concentraţie mică (*A*) este oscilantă. Poziţia punctului *A* în planul fazelor depinde de caracteristicile granulei (inclusiv de concentraţia reactantului solid—descrescătoare în timp), astfel încît „spirala" întîlnită la procesele exoterme în regim staţionar (reactor *R*, reacţii G—G/S catalitice) devine o „sinusoidă" la procesele gaz—solid necatalitice.

La un moment dat (notat * în fig. 12), punctele *A* şi *B* din figura 11 se suprapun, şi, în continuare, singurul „punct de funcţionare' este cel corespunzător punctului *C*. Traiectoria îşi schimbă brusc direcţia şi punctul reprezentativ din planul fazelor se îndreaptă spre „punctul de funcţionare" *C*.

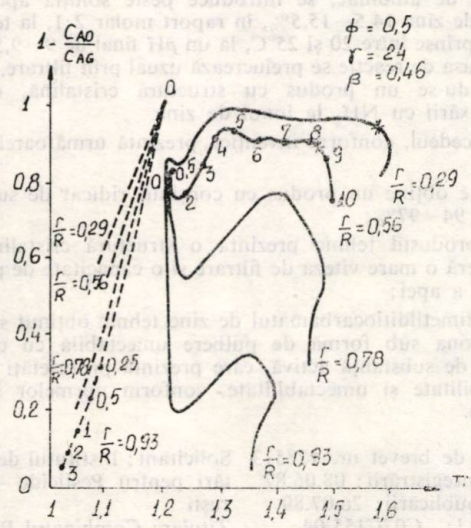


Fig. 12. Convergenţa asimptotică (. . . .) şi oscilantă (——) în cazul reacţiilor G—S necatalitice.
(Valorile de pe curbe reprezintă 10^4 × timpul adimensional).

Concluzii

Modelul granulă-microparticulă a fost utilizat pentru simularea regenerării unei particule de catalizator. A fost pusă în evidenţă influenţa diferiţilor factori asupra conversiei reactantului solid şi a temperaturii maxime din granulă.

Modelul poate fi folosit şi pentru simularea altor procese gaz—solid necatalitice, atît în control cinetic, cît şi în control difuzional.

Utilizînd modelul granular, a fost pusă în evidenţă posibilitatea apariţiei fenomenului de multiplicitate a stărilor, la nivelul granulei solide.

Pentru soluţionarea numerică a modelului matematic, a fost realizat un program de calcul, incluzînd rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale prin colocaţie ortogonală şi integrarea rapidă a sistemelor de ecuaţii diferenţiale rigide.

Notaţii

A — matrice de colocaţie pentru derivate
b — coeficient stoichiometric în reacţie (1,0)
B — matrice de colocaţie pentru Laplacian
$Bi_M = \dfrac{k_m R}{D_e}$ — număr Biot pentru transfer de masă (355,13)
$Bi_H = \dfrac{\alpha \cdot R}{\lambda_e}$ — număr Biot pentru transfer termic (0,3936)
$D_a = \dfrac{D}{k_0 r_0}$ — număr Damkohler pentru microparticulă

C_A — concentrația gazului A în microparticulă
C_{A0} — concentrația gazului A în granulă
C_{Ag} — concentrația gazului A în fază gazoasă (0,003 Kmol/m³)
$C = C_{A0}/C_{Ag}$ — concentrație adimensională
c_s — căldură specifică a solidului (1657 J/kg/K)
D_e — difuzivitatea efectivă a gazului A prin granulă ($0{,}95 \cdot 10^{-6}$ m²/s)
D — difuzivitatea efectivă a gazului A prin stratul de produse de la suprafața microparticulei ($5 \cdot 10^{-7}$ m²/s)
E_a — energia de activare
F_2 — definit de ecuația (12a)
ΔH — entalpia de reacție ($-3{,}4 \cdot 10^8$ J/Kmol)
k_m — coeficientul de transfer de masă prin filmul de gaz
k — viteza de reacție specifică
k_0 — viteza specifică de reacție evaluată la temperatura fazei gazoase ($1 \cdot 10^{-5}$ m/s)
M_B — masa molară a reactantului B (12 kg/kmol)
N_1 — definit de ecuația (12e) (0,02498)
N_2 — definit de ecuația (12f) (0,130776)
R — raza granulei (0,006 m)
R' — constanta gazelor
r_c — raza interfeței de reacție
r_i — poziția radială în microparticulă
r_0 — raza microparticulei ($0{,}35 \cdot 10^{-4}$m)
t timpul
T_i — temperatura în granulă
T_g — temperatura fazei gazoase
$T = T_i/T_g$ — temperatura adimensională
v_{RA} — viteza de dispariție a reactantului A raportată la volumul granulei
X_B — conversia reactantului solid în granulă
ε — fracția de goluri a granulei (0,4)
ρ_s — densitatea granulei (1 330 kg/m³)
$\rho = r_c/r_0$ — raza de reacție adimensională
ρ_t — concentrația reactantului solid în microparticulă (15,6 kg/m³)
Φ — modul Thiele, definit de (12c) (4,4146)
$\gamma = E_a/R'T_g$ — număr Arrhenius (24,45)
λ_e — conductivitatea termică a solidului (0,4W/m/K)
α — coeficient parțial de transfer termic prin filmul de gaz
β — factor de termicitate, definit de ecuația (12d) (0,003134)
$\xi = r/R$ — poziția adimensională în granulă
θ — timpul adimensional, definit de ecuația (12g)

Bibliografie

1. WALKER, P. L., RUSINKO, F. Jr. și AUSTIN, L. J., Adv. Catalysis, **11**, 1959, p. 133.
2. YAGI, S. și KUNII, D. S., Soc. Chem. Ind. Japan, **56**, 1953, p. 131.
3. SHETTIGAR, V. R. și HUGHES, R., Chem. Eng. J., **3**, 1972, p. 93.
4. SZEKELY, J. și EVANS, J. W., Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 1901.
5. CALVELO, A. și SMITH, J. M., Chemica, 1970.
6. SAMPATH, B. S., RAMACHANDRAN, P. A. și HUGHES, R., Chem. Eng. Sci., **30**, 1975, p. 125.
7. DUDUKOVIC, M. P. și GARZA-GARZA, O., Comp & Chem. Eng., **6**, 1982, p. 131.
8. WEN, C. și WANG, S., Ind. Eng. Chem. **62**, 1970, p. 252.
9. FINLAYSON, B. A., „The Method of Weighted Residuals and Variational Principles", Academic Press, New York, 1972.
10. VILLADSEN, J. și MICHELSEN, M. L., „Solution of Differential Equation Models by Polinomial Approximation", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1978.
11. BIRNBAUM, I. și LAPIDUS, L., Ind. Eng. Chem. Fund., **17**, 1978, p. 133.
12. KAPS, P. și RENTROP, P., Numer. Math., **33**, 1979, p. 55.
13. MICHELSEN, M. L., A.I.Ch.E.J., **22**, 1976, p. 594.
14. WEISZ, P. B. și GOODWIN, R. D., J. Catalysis, **2**, 1963, p. 397.

Intrat în redacție: 25.III.1989

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA TOLUENSULFONILHIDRAZIDEI

Brevet nr. 97122

Conform procedeului descris, reacția toluensulfoclorurii cu hidratul de hidrazină are loc în prezență de compuși aromatici heterociclici mononucleari sau polinucleari, conținînd azot, cum sînt piridina, pirimidina, pirazina, chinolina, izochinolina, chinazolina, chinoxalina, picolina, lutidina, colidina, chinaldina, lepidina, într-un solvent adecvat, de tipul hidrocarburilor aromatice, cum sînt benzenul, toluenul și xilenul, la un raport molar toluensulfoclorură: hidrazină de 1:1, la temperaturi cuprinse între 20 și 25°C, la presiunea atmosferică și la un timp de reacție cuprins între 2 și 8 h, de preferință 4—6 h.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— obținerea toluensulfonilhidrazidei cu randamente ridicate, lucrînd în condiții de coroziune scăzută și periculozitate scăzută;

— realizarea sintezei respective în instalații relativ simple și cu materii prime de bază accesibile.

Cerere de brevet nr. 127856
Data înregistrării: 15.04.87
Data publicării: 01.06.89
Int. Cl.⁴: C07C163/28; C07C109/00
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice — Centrul de Chimie Organică, București
Titular: Întreprinderea Chimică — Dudești, București

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA DIMETILDITIOCARBAMATULUI DE ZINC

Brevet nr. 97580

Conform procedeului descris în invenție, soluția apoasă de ditiocarbamat de amoniu 37—40%, în amestec cu 5% soluție apoasă de amoniac, se introduce peste soluția apoasă de sulfat de zinc 14,5—15,5%, în raport molar 2:1, la temperaturi cuprinse între 20 și 25°C, la un *p*H final de 9—9,5, după care masa de reacție se prelucrează uzual prin filtrare, uscare, obținîndu-se un produs cu structură cristalină, datorită complexării cu NH_3 la ionul de zinc.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— se obține un produs cu conținut ridicat de substanță activă, 94—97%;

— produsul tehnic prezintă o structură cristalină care îi conferă o mare viteză de filtrare și o capacitate de pierdere rapidă a apei;

— dimetilditiocarbamatul de zinc tehnic obținut se poate condiționa sub formă de pulbere umectabilă cu conținut ridicat de substanță activă, care prezintă proprietăți de suspendabilitate și umectabilitate, conform normelor internaționale.

Cerere de brevet nr. 128513
Data înregistrării: 08.06.87
Data publicării: 26.07.89
Int. Cl.⁴: C07C155/04; A01N47/14
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide — București
Titular: Combinatul Petrochimic — Borzești, municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej, județul Bacău

ELENA MARIA PICĂ

Funcţia de temperatură a senzorului amperometric cu membrană pentru oxigen

C.Z.: 621.317.714

Se prezintă comportarea unor senzori amperometrici pentru oxigen, de producţie indigenă, avînd diametrul catodului variabil şi membrane confecţionate din polietilenă şi polipropilenă. În intervalul 273—308 K toţi senzorii studiaţi au dat rezultate reproductibile.

The behaviour of the indigenous amperometric sensors for oxygen with a variable cathode diameter and polyethylene and polypropylene membranes is presented. In the 273—308 K range all the studied sensors gave reproducible results.

Описано поведение отечественных амперометрических сенсоров для кислорода, имеющих переменный диаметр катода и мембраны, изготовленные из полиэтилена или полипропилена. В пределах 273—300 К все изученные сенсоры дали воспроизводимые результаты

Senzorul amperometric cu membrană pentru oxigen, de producţie indigenă [1, 2], se utilizează la determinarea oxigenului dizolvat din diferite soluţii apoase, la diferite temperaturi.

Conţinutul de oxigen dizolvat este influenţat de temperatură, de presiune şi de salinitatea apei. Prin urmare, concentraţia de oxigen în apă saturată cu aer, citită din tabele de solubilitate a aerului în apă [3], la o anumită temperatură şi presiune normală, se corectează cu factorul de presiune [4] şi, în unele cazuri, cu factorul de salinitate [5].

Răspunsul senzorilor de oxigen, reprezentat prin curentul „*i*" al stării staţionare ce corespunde reacţiei de electroreducere a oxigenului pe catod, în cazul ideal este liniar proporţional cu concentraţia, respectiv cu presiunea parţială a oxigenului de pe faţa exterioară a membranei în contact cu proba [6—16] şi depinde de temperatură [17—20]. De asemenea, şi raportul dintre curentul senzorului şi concentraţia oxigenului, numit sensibilitate, $\varnothing = \mu A/p.p.m.$, va fi în funcţie de temperatură. Problema se poate rezolva prin: a) termostatarea probei [21], cu posibilităţi de utilizare restrînsă, b) determinarea funcţiei de temperatură a sensibilităţii [6, 17, 21] şi c) compensarea automată cu circuite electronice cu termistoare şi amplificatoare operaţionale [14, 17, 20, 22—26].

În lucrare se prezintă comportarea senzorului amperometric cu membrană pentru oxigen, în funcţie de temperatură, precum şi un studiu al compensării temperaturii cu termistoare.

Chim. ELENA MARIA PICĂ, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.

Partea experimentală

S-a studiat funcţia de temperatură, în intervalul 273—308 K, a senzorilor de oxigen din producţia indigenă, etalonaţi în prealabil [27, 28]. S-au utilizat senzori avînd acelaşi tip de membrană, polietilenă (PE), cu grosimea de 10^{-5} şi diametrul catodului variabil: $0{,}5 \cdot 10^{-3}$, $1{,}0 \cdot 10^{-3}$, $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ m, precum şi senzori avînd catodul cu diametrul $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ m şi membrane confecţionate din: polietilenă (PE) 10^{-5} şi $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ m şi polipropilenă (PP) 4.10^{-5} m. Pentru fiecare valoare a temperaturii, menţinută constantă cu ajutorul unui termostat, s-au efectuat cîte cinci determinări, înregistrîndu-se curbe curent — timp [29, 30], la un polarograf Radelkis OH-102. S-a lucrat în mediu lichid, apă distilată saturată cu aer, la presiunea $p = 0{,}9631 \cdot 10^5$ N/m^2. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figurile 1 şi 2.

Din figura 1 se constată o creştere a curentului debitat de senzori atît în funcţie de diametrul catodului, cît şi de temperatură.

Din figura 2 se observă că pentru senzorul acoperit cu membrană confecţionată din acelaşi material se obţine un curent mai mare printr-o membrană mai subţire (curba *1*), decît printr-o membrană mai groasă (curba *2*). De asemenea se obţine un curent mai mare pentru membrana de PE (curbele *1* şi *2*) decît pentru membrana de PP (curba *3*), curentul fiind influenţat atît de proprietăţile de permeabilitate diferite ale membranelor, cît şi de grosimea acestora.

Curbele din figura 2 s-au liniarizat, şi din coeficientul unghiular al dreptelor obţinute (fig. 3) s-a calculat energia de activare a permeabilităţii membranei. Valorile obţinute sînt înscrise în tabelul 1 şi corespund datelor din literatură [6].

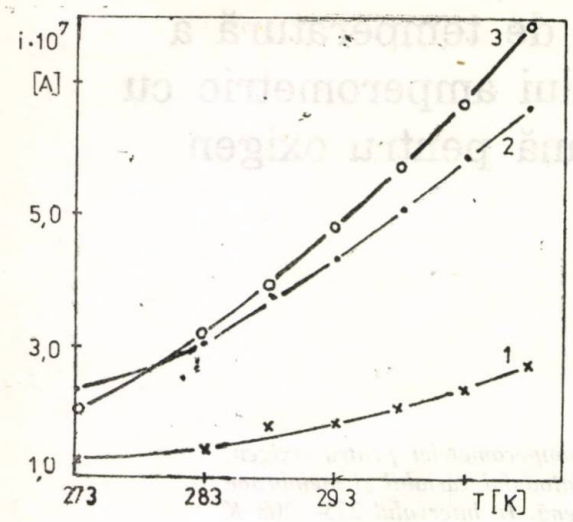


Fig. 1. Curentul senzorilor de oxigen cu membrană de PE 10^{-5} m grosime şi diametrul catodului $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ m (curba *1*), $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ m (curba *2*) $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ m (curba *3*) în funcţie de temperatură.

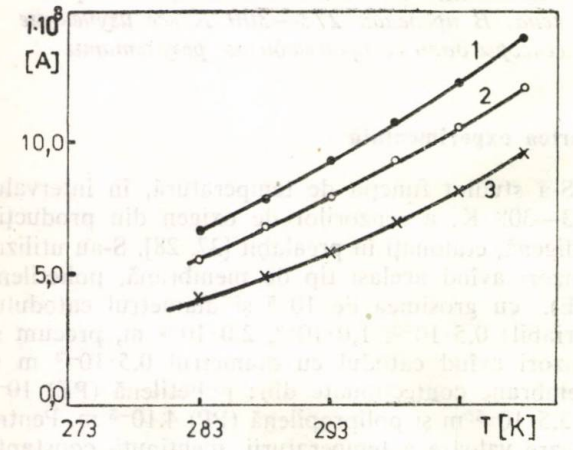


Fig. 2. Curentul senzorului de oxigen cu diametrul catodului $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ m şi membrană de PE 10^{-5} m (curba *1*) şi $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ m (curba *2*) şi de PP $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ m (curba *3*) în funcţie de temperatură.

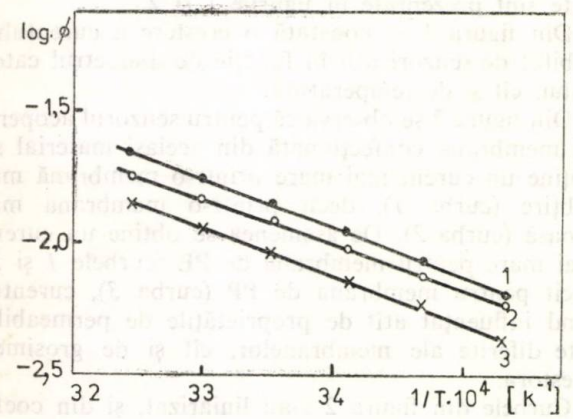


Fig. 3. Logaritmul sensibilităţii senzorului de oxigen în funcţie de $1/T \cdot 10^4$ K^{-1}; membrană de PE de 10^{-5} m (dreapta *1*) şi $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ m (dreapta *2*) şi PP $4 \cdot 10^{-5}$ m (dreapta *3*).

Tabelul 1

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE A PERMEABILITĂŢII MEMBRANELOR UTILIZATE, PENTRU SENZORII DE OXIGEN DE PRODUCŢIE INDIGENĂ

membrana		Energia de activare, J/mol
materialul	grosimea 10^3, m	
Polietilenă	1,0	1961,12
	3,5	2013,48
Polipropilenă	4,0	2175,32

S-a determinat şi funcţia de temperatură a rezistenţei unor termistoare şi diode de producţie indigenă, de la Institutul Politehnic din Cluj-Napoca (IPCN). Rezultatele sînt prezentate grafic în figura 4, de unde se constată că funcţia de temperatură a rezistenţei termistoarelor (curbele *1* şi *2*) are acelaşi sens de variaţie cu concentraţia oxigenului în apă saturată cu aer (curba *1*, fig. 5), dar de sens opus funcţiei de temperatură a senzorilor (curba *2*, fig. 5).

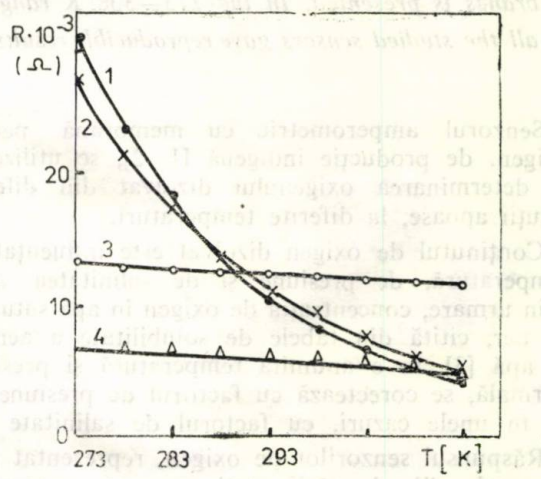


Fig. 4. Rezistenţa termistorilor (curbele *1* şi *2*) şi a diodelor (curbele *3* şi *4*) în funcţie de temperatură.

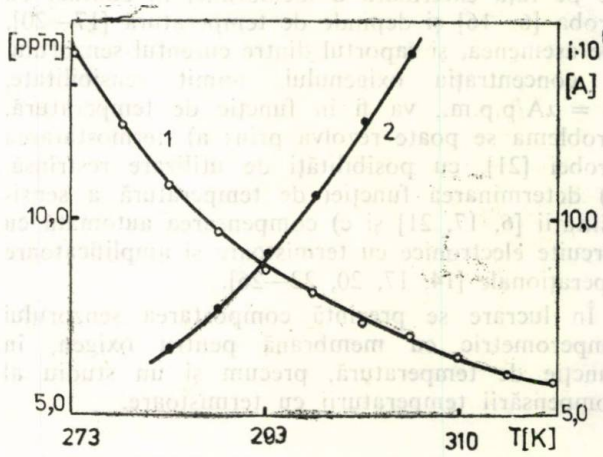


Fig. 5. Co centraţia oxigenului (curba *1*) şi curentul senzorului de oxigen (curba *2*) în funcţie de temperatură.

Prin urmare compensarea funcţiei de temperatură a senzorului trebuie realizată în aşa fel încît indicaţiile acestuia să fie identice cu variaţia concentraţiei (curba *1*, fig. 5). Diodele prezentînd o funcţie de temperatură liniară şi aproape constantă (curbele *3* şi *4*, fig. 4), nu pot fi utilizate pentru compensarea variaţiilor de temperatură ale unui senzor. În intervalul 273—308 K, coeficientul de temperatură al senzorilor testaţi este cuprins între 3,5 şi 4,0%/°C, iar a termistoarelor, între —3,2 şi —3,9%/°C. În literatură se precizează valori cuprinse între ± 3 şi ± 5%/°C [4, 19, 20, 22—24].

Pentru compensarea temperaturii s-a propus în principiu un montaj, prezentat schematic în figura 6, unde termistorul este legat în paralel cu senzorul.

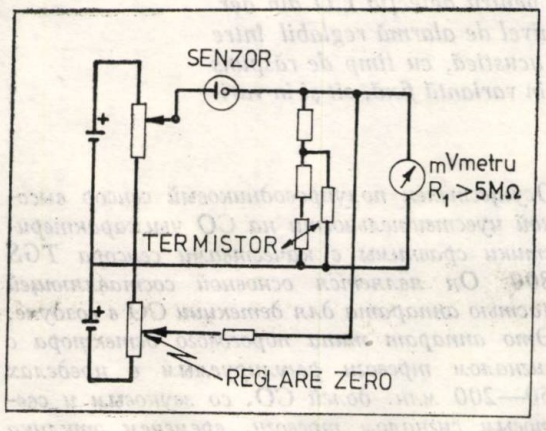


Fig. 6. Schema montajului propus pentru compensarea temperaturii.

Concluzii

Pentru obţinerea unor rezultate reproductibile cu senzorii de oxigen de producţie indigenă este necesar să se respecte domeniul de temperatură 273—308 K, oricare ar fi grosimea catodului, materialul şi grosimea membranei. Peste temperatura de 308 K, membrana îşi pierde din proprietăţile de permeabilitate.

Curentul debitat de senzor creşte cu mărirea suprafeţei catodului, însă nu trebuie depăşită o anumită valoare, pentru a evita fenomenul de polarizare. Utilizînd membrane confecţionate din acelaşi material, dar de grosimi diferite, s-a obţinut un curent mai mare prin membrana mai subţire, decît prin membrana mai groasă. S-a obţinut un curent mai mare prin membrana de PE decît prin membrana de PP, curentul fiind influenţat de structura şi proprietăţile de permeabilitate ale membranelor pentru oxigen. Rezultatele obţinute concordă cu datele prezentate în literatură [6, 17].

Compensarea temperaturii este accesibilă în principiu cu termistori de producţie indigenă. Avînd, însă, în vedere nivelul de dezvoltare ridicat al tehnicii industriei noastre, pentru compensarea variaţiilor de temperatură se preconizează utilizarea circuitelor electronice cu amplificatoare operaţionale.

Bibliografie

1. KEKEDY, L., PIRĂU (PICĂ), E. M., FODOR, A. şi POP, T., „Senzor pentru măsurarea conţinutului de oxigen" Brevet nr. 73629, 1979.
2. KEKEDY, L. şi PIRĂU (PICĂ), E. M., „Prospectul senzorului amperometric pentru oxigen cu membrană", Facultatea de Tehnologie Chimică, Cluj-Napoca, 1976.
3. *** STAS 6536-62 „Determinarea oxigenului dizolvat în apă" Industria alimentară (N.Ol).
4. SLEVOGT, K., SEELOS, E., HEILBOCK, J. şi RAUTENSTRAUCH, W. Vom Wasser, Verlag chemie GmbH, Weinheim Bergstr., 32, 1970, p. 123.
5. BRETSCHNEIDER, H. J. şi PILZ, U., Vom Wasser 60, 1983, p. 39.
6. MANCY, K. H., OKUN, D. A. şi REILLEY, C. N., J. Electroanal. Chem., nr. 4, 1962, p. 65.
7. KREBS, W. M. şi HADDAD, J. A., „Development in Industrial Microbiology", 13, American Institute of Biological Sciences, Washington, 1972, p. 113.
8. KOK, R. şi ZAJIC, J. E., Canad. Chem. Eng., 51, 1973, p. 782.
9. NOSZTICZIUSZ, Z., OLAH, K., VAJTHA, Z. şi PALMAI, G., Magy. Kém. Folyoirat 85, 1979, p. 28.
10. MYLAND JANICE, C. şi OLDHAM KEITH, B., J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Technol. 131, nr. 8, 1984, p. 1 815.
11. SHORT, D. L. şi SHELL, G. S. G., J. Phys E. Sci. Instrum. 17, 1984, p. 1 085.
12. FATT, J., „Polarographic Oxygen Sensors"; CRC Press, Cleveland, 1976, p. 121.
13. HITCHMANN, M. L., „Measurement of Dissolved oxygen", Elving, P. J., Winefordev, J. E. (Series Editors), Chemical Analysis 49, Wiley—Interscience, 1978, p. 1 863.
14. GAIGNER, E. şi FORSTNER, R., „Polarographic Oxygen Sensors" Springer-Verlag, Berlin, 1983.
15. MIX, E. P., „The Design and Application of Process Analyza Systems" in Elving P. J., Winefordev J. D., „Chemical Analysis" 70, Wiley-Interscience, 1984, p. 312.
16. LINEK, V., VACEK, V., BENES, P. şi SINKULE, J., „Measurement of Oxygen by Membrane-Covend Probes. Guidelines for Application in Chemical and Biochemical Engineering" in Chalmers R. A., Masson Mary (Series Editors) „Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry" John Wiley and Sons, Anglia, 1988.
17. MALZ, F., „Über der Sauerstoffmessung mit automatisch arbeitenden Geraten" Die 3. Reinigungsstufe und die Wasser und Abwasserbelüftung, Oldenburg, München, 1965.
18. FITZGERALD, J. K., Contact Lens, J., 10, nr. 9, 1983, p. 16.
19. OPEKAR, F., Chem. Listy, 79, 1985, p. 703.
20. RAIBLE, R. W. şi TESTERMAN, M. K., „A study to Improve Dissolved Oxygen Analysis Techniques to Facility Water Field Survey Applications", Water Resources Research Centr., 13, University of Arkansas, Fayetteville, 1973.
21. EYE, J. D. şi RITCHIE Ch. C., J. Water Pollut. Control Federation, 38, 1966, p. 1 480.
22. CARRITT, D. E. şi KANWISCHER, J. W., Anal. Chem. 31, 1959, p. 5.
23. CATER, D. B., SILVER, I. A. şi WILSON, G. M., Proc. Roy. Soc. (London), B 151, 1959, p. 256.
24. BRIGGS, R. şi VINEY, M., J. Sci. Instrum. 41, 1964, p. 78.
25. NÖSSEL, H., Wasserwirtschaft, 9, 1969, p. 260.
26. TKÀK, J., KUPEC, J. şi MLADEK, M., Kozárstvi, 6, 1977, p. 161.
27. KÉKEDY, L. şi PIRĂU (PICĂ), E. M., Rev. Chim. (Bucureşti) 27, nr. 3, 1976, p. 245.
28. PICĂ, E. M., Rev. Chim. (Bucureşti), 39, nr. 10, 1988, p. 888.
29. KÉKEDY, L. şi PICĂ, E. M., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 10, 1985, p. 852.
30. PICĂ, E. M., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 11, 1986, p. 1 010.

Intrat în redacţie: 10.IV.1989

MIRCEA ANTON
FERENC PUSKAS
CECILIA ROMAN
NICOLAE PRODAN
CĂTĂLIN POPESCU
EMIL CORDOŞ

Senzori semiconductori de gaze

III. Senzor şi aparat pentru detecţia CO din aer

C.Z.: 666.993:543.257

S-a realizat un senzor semiconductor cu sensibilitate ridicată la CO, cu performanţe comparabile cu cele ale senzorului TGS 800. Acesta este componenta principală a unui aparat pentru detecţia CO din aer. Aparatul este de tip detector de prag, cu nivel de alarmă reglabil între 50—200 p.p.m. CO, cu alarmă optică şi acustică, cu timp de răspuns de circa 1 minut, care poate fi realizat atît în variantă fixă, cît şi în variantă portabilă.

A highly sensitive semiconducting sensor with performances similar to those of the TGS 800 one has been developed. It is the main component of a device for CO detection in air. The device is a threshold detector provided with a stable alarm level in the range between 50 and 200 ppm CO, with an optical and audible alarm and a response time of about 1 minute. The device may be either fixed or portable.

Осуществлен полупроводниковый сенсор высокой чувствительности на CO чьи характеристики сравнимы с качествами сенсора TGS 800. Он является основной составляющей частью аппарата для детекции CO в воздухе. Это аппарат типа порогового детектора с сигналом тревоги регулируемым в пределах 50—200 млн. долей CO, со звуковым и световым сигналом тревоги, временем отклика около 1 мин, который может быть изготовлен как в неподвижном, так и в переносном варианте.

Monoxidul de carbon este un gaz extrem de toxic, avînd efecte nefaste asupra organismelor vii în concentraţii de ordinul p.p.m.. Simptomele toxicologice asupra persoanelor expuse acţiunii CO din aer sînt prezentate în tabelul 1 [1].

Tabelul 1

CO în aer, p.p.m.	Timp de expunere	Efecte
100	1—2 h	uşoară durere de cap
400	2—3 h	durere de cap puternică
800	45 min	ameţeală, greaţă, convulsii
3 000	30 min	ameţeală, deces
10 000	1—3 min	deces

Detectoarele de CO din aer funcţionează avînd la bază o diversitate de principii fizice sau chimice: reacţii de culoare, absorbţie în infraroşu, senzori conductometrici, senzori de ardere catalitică (pellistor), senzori electrochimici, sezori semiconductori [2—5].

Fiz. MIRCEA ANTON, ing. FERENC PUSKAS, fiz. CECILIA ROMAN şi fiz. NICOLAE PRODAN, Intreprinderea de Aparatură şi Utilaje pentru Cercetare, Filiala Cluj-Napoca.
Dr. chim. CĂTĂLIN POPESCU şi conf. dr. chim. EMIL CORDOŞ Universitatea din Cluj-Napoca.

Fenomenul care stă la baza funcţionării senzorilor semiconductori a fost observat pentru prima dată de S e i y a m a în 1962 [6]. Astfel, s-a constatat că, în urma adsorbţiei moleculelor de gaze reducătoare din aer pe suprafaţa unui semiconductor de tip *n*, are loc o creştere a conductanţei electrice a semiconductorului respectiv. Variaţia conductanţei este corelată cu concentraţia de gaz de detectat.

Senzorii semiconductori prezintă o serie de avantaje specifice: sensibilitate ridicată (de ordinul zecilor de p.p.m.), dimensiuni reduse, viaţă îndelungată, robusteţe, preţ scăzut. Deşi reproductibilitatea lor nu este suficient de bună pentru a putea fi folosiţi ca instrumente analitice de precizie, îşi găsesc o largă aplicaţie în detectarea scurgerilor de gaze, în realizarea ventilaţiei automate sau ca detectoare de incendii. În literatura de specialitate, senzorii semiconductori sînt cunoscuţi sub numele de TGS [6]. Şi în ţara noastră există preocupări în construirea de senzori de acest tip [7, 8].

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute, privind realizarea şi caracterizarea unui senzor semiconductor pentru CO pe bază de bioxid de staniu, precum şi cele referitoare la construirea unui detector de CO în aer.

Partea experimentală

a. *Realizarea senzorului.* Senzorul realizat este de tip TGS. Elementul sensibil al senzorului (fig. 1*a*) este un strat gros, sinterizat, pe bază de bioxid de staniu, depus prin pensulare pe un cilindru de alumină prevăzut cu doi electrozi film de aur. În interiorul cilindrului se află filamentul de încălzire. Elementul sensibil este montat pe un soclu tip Conect 300377A cu ajutorul unor terminale de platină (fig. 1 *b*). Modul de legare a elementului sensibil la pini este arătat în figura 1 *c*.

Circuitul electric de măsură este prezentat în figura 2.

Instalaţia de preparat amestecuri de gaze etalon necesare studierii senzorului a fost descrisă într-o lucrare anterioară [9].

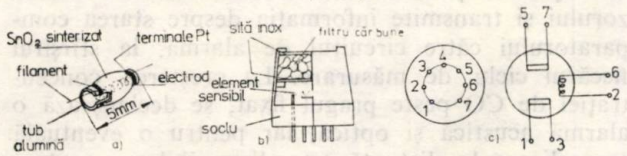


Fig. 1. Construcţia senzorului:
a — elementul sensibil; *b* — ansamblul senzor — soclu; *c* — conectarea elementului sensibil.

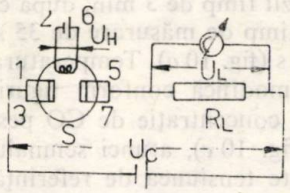


Fig. 2. Circuitul electric de măsură:
S — senzor; R_L — rezistenţă etalon (10 kΩ); U_C — tensiune circuit de măsură (5 Vcc); U_H — tensiune circuit de încălzire; U_L — semnal analitic.

b. *Caracteristicile funcţionale ale senzorului pentru CO*

Temperatura de operare. Un parametru foarte important în funcţionarea senzorului este temperatura la care este încălzit. De aceasta depinde viteza de răspuns, sensibilitatea şi, într-o anumită măsură, selectivitatea senzorului. În figura 3 se prezintă dependenţa de temperatură a semnalului analitic pentru CO şi alcool etilic, în aer.

Aşa cum se observă, sensibilitatea maximă la CO corespunde la o temperatură mai coborîtă decît temperatura corespunzătoare semnalului maxim pentru alcool etilic. Acest fapt poate fi folosit pentru creşterea selectivităţii senzorului faţă de CO. Dar, la această temperatură, mai coborîtă, viteza de răspuns a senzorului este relativ scăzută şi, în acelaşi timp, funcţionarea sa este influenţată negativ de vaporii de apă din atmosferă. Pentru a înlătura aceste neajunsuri, elementul sensibil a fost încălzit alternativ, la două nivele: „sus", cînd vaporii de apă şi alte gaze se desorb de pe suprafaţa senzorului (perioadă de „curăţire") şi „jos", cînd la sfîrşitul intervalului se măsoară concentraţia de CO. În figura 4, se prezintă modul de funcţionare a senzorului în acest regim.

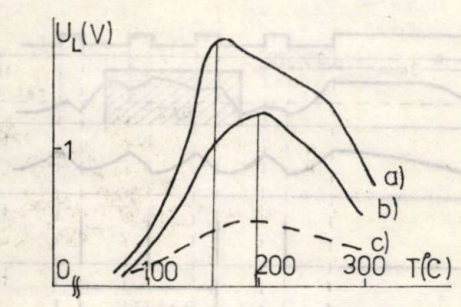


Fig. 3. Dependenţa U_L de temperatură:
a — 100 p.p.m. CO în aer; *b* — 100 p.p.m. alcool etilic în aer; *c* — aer; *U.R.* = 65%; T_{amb} = 20°C.

Etalonarea. În figura 5 se prezintă curbele de etalonare pentru CO şi vapori de alcool etilic în aer, unde: R_S este rezistenţa senzorului în gaz de concentraţie oarecare, R_0, rezistenţa senzorului în 100 p.p.m CO. Se constată că răspunsul senzorului la 100 p.p.m. de CO este egal cu cel corespunzător la 1 500 p.p.m. de alcool etilic.

Timpul de răspuns. Timpul de răspuns al senzorului scade odată cu creşterea concentraţiei de CO. Pentru 100 p.p.m. CO, timpul de răspuns (t_{90} — timpul în care senzorul atinge 90% din semnalul maxim) este de circa 1 min în varianta de încălzire constantă, iar în varianta de încălzire „sus — jos" este dictat de durata ciclului de supraîncălzire — măsură (de aproximativ 1 min).

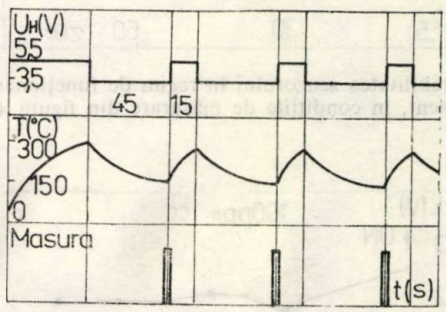


Fig. 4. Diagrama de funcţionare în regim de încălzire „sus" — „jos".

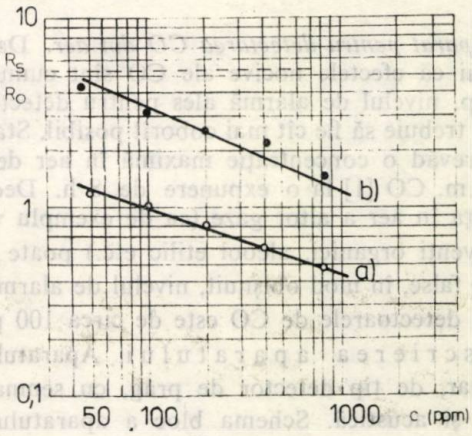


Fig. 5. Etalonarea senzorului în condiţiile de măsurare din figura 4 pentru:
a — oxid de carbon; *b* — alcool etilic.

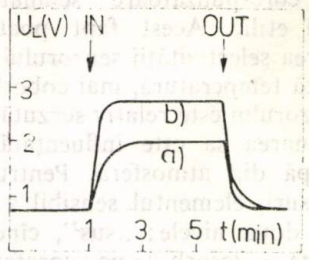


Fig. 6. Dependența U_L de timp pentru: *a* — 100 p.p.m. CO; *b* — 400 p.p.m. CO; $U_H = 3.5$ V.

S t a b i l i t a t e a. În condițiile funcționării intermitente, regim caracteristic detectoarelor de CO portabile, senzorul este stabil în timp, așa cum rezultă din figura 7. Reiese că o reetalonare lunară este suficientă.

Pentru detectoarele de CO cu funcționare continuă, reglarea punctului de alarmă trebuie efectuată după o perioadă de tranziție de min. 7 zile de alimentare continuă, deoarece răspunsul senzorului se modifică în această perioadă așa cum se vede în figura 8.

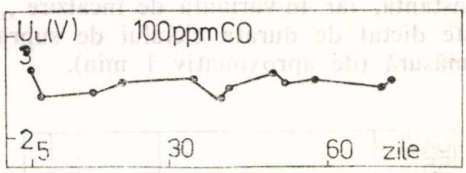


Fig. 7. Stabilitatea senzorului în regim de funcționare intermitent, în condițiile de măsurare din figura 4.

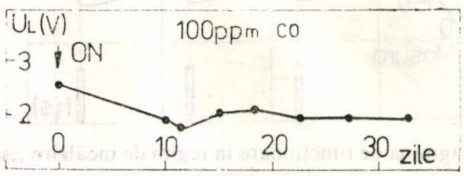


Fig. 8. Variația în timp a semnalului senzorului pentru 100 p.p.m. CO, operat în condițiile din figura 4.

c. *Aparat pentru detectarea CO din aer.* Datorită faptului că efectele nocive ale CO sînt cumulative în timp, nivelul de alarmă ales pentru detectoarele de CO trebuie să fie cît mai coborît posibil. Standardele prevăd o concentrație maximă în aer de circa 50 p.p.m. CO [1] la o expunere de 8 h. Deoarece prezența în aer a altor gaze (ca de exemplu vapori de solvenți organici, alcool etilic etc.) poate cauza alarme false, în mod obișnuit, nivelul de alarmă ales pentru detectoarele de CO este de circa 100 p.p.m.

D e s c r i e r e a a p a r a t u l u i. Aparatul este staționar, de tip detector de prag, cu semnalizare optică și acustică. Schema bloc a aparatului este redată în figura 9. Semnalul obținut de la senzor (tensiune electrică) este comparat cu o tensiune de referință, care constituie pragul de alarmă. Sursa de

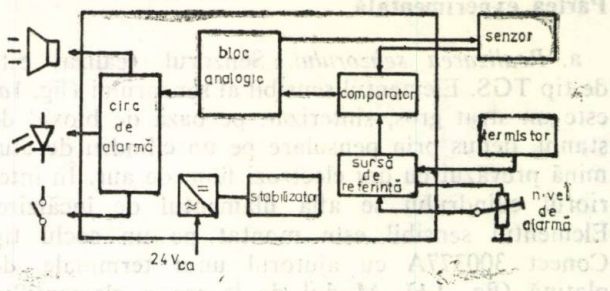


Fig. 9. Schema-bloc a detectorului de CO.

referință conține și un termistor pentru compensarea influenței temperaturii ambiante asupra pragului de alarmă.

Blocul analogic furnizează tensiunea de alimentare în impulsuri pentru filamentul de încălzire a senzorului și transmite informația despre starea comparatorului către circuitul de alarmă, la sfîrșitul fiecărui ciclu de măsurare. La creșterea concentrației de CO peste pragul fixat, se declanșează o alarmă acustică și optică, iar pentru o eventuală semnalizare la distanță este disponibil un contact de releu.

Diagrama de funcționare a aparatului este prezentată în figura 10. La prima conectare, senzorul este supraîncălzit timp de 3 min, după care urmează, alternativ, un timp de măsurare de 35 s și de supraîncălzire de 25 s (fig. 10 *a*). Temperatura la suprafața senzorului se modifică conform figurii 10 *b*. Dacă apare în aer o concentrație de CO peste nivelul de alarmă fixat (fig. 10 *c*), atunci semnalul furnizat de senzor depășește tensiunea de referință și impulsul de eșantionare care apare la sfîrșitul fiecărui ciclu de măsurare (fig. 10 *d*) validează semnalul de alarmă. La scăderea concentrației de gaz sub limita de alarmă, se întrerupe alarma după primul impuls de eșantionare (fig. 10 *e*). Astfel, timpul de răspuns al detectorului este determinat de durata între două impulsuri de eșantionare.

I n f l u e n ț a u m i d i t ă ț i i r e l a t i v e a a e r u l u i. Nivelul de alarmă al aparatului este influențat de umiditatea atmosferică relativă, conform figurii 11. Se observă că eroarea introdusă de variația umidității aerului este de circa 0,5 p.p.m. CO/%U_{RH}, ceea ce, în condițiile uzuale de exploatare, nu diminuează cu mult performanțele aparatului.

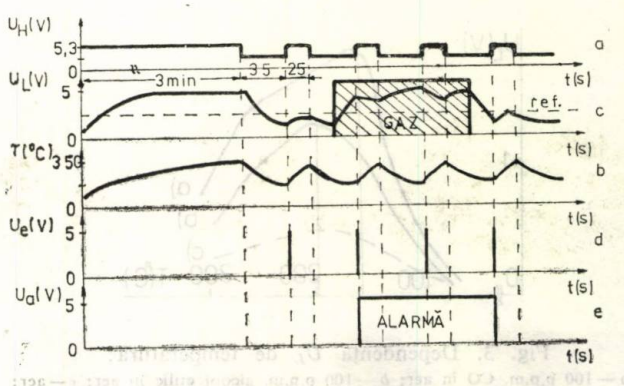


Fig. 10. Diagrama de funcționare a detectorului.

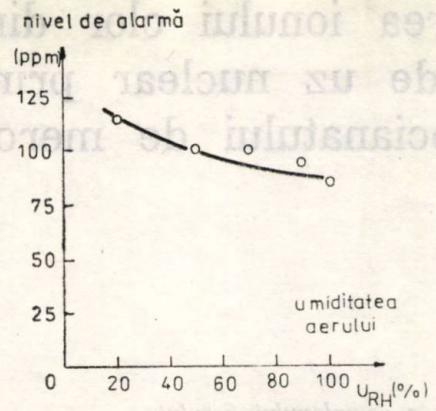


Fig. 11. Influenţa umidităţii asupra nivelului de alarmă în condiţiile de măsurare din figura 4.

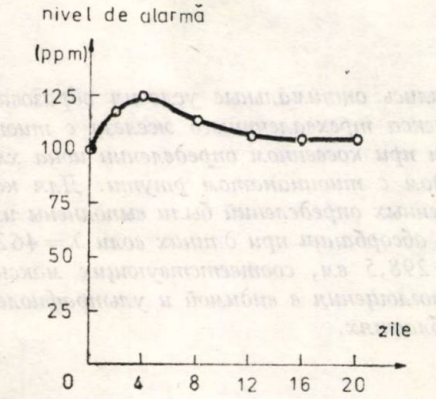


Fig. 12. Deriva în timp a nivelului de alarmă (funcţionare continuă).

Deriva în timp a nivelului de alarmă. Deriva în timp a nivelului de alarmă, în regim de funcţionare continuă, se prezintă în figura 12. Timp de circa 7 zile de la conectare, sensibilitatea detectorului scade uşor (nivelul de alarmă creşte), după care se stabilizează pe un palier.

Concluzii

S-a realizat un senzor semiconductor tip TGS pentru CO pe bază de bioxid de staniu. Senzorul, operat în regim de încălzire „sus" — „jos", prezintă o sensibilitate ($R_{aer}/R_{100\ p.p.m.\ CO} = 3,5$) şi o selectivitate ($R_{100\ p.p.m.\ CO} = R_{1\ 500\ p.p.m.\ etanol}$). Viteza de răspuns, stabilitatea în funcţionare, robusteţea şi simplitatea în întreţinere, îl recomandă pentru a fi încorporat într-un aparat pentru detectarea CO din aer.

Aparatul pentru detectarea CO din aer, realizat în varianta experimentală, este compact, de mici dimensiuni, cu funcţionare continuă şi permite detecţia rapidă a concentraţiilor scăzute de CO din aer. Prin caracteristicile sale:

— masă: 0,5 kg
— dimensiuni: $10 \times 10 \times 5$ cm
— tensiune de alimentare: 24 Vca $\pm$ 20%
— putere consumată: max. 7 W
— prag de detecţie reglabil în intervalul: 50—200 p.p.m. CO în aer
— timp de răspuns: max. 60 s
— temperatură de utilizare: 10—40°C
— umiditatea aerului, între: 30—90%

aparatul se situează la un nivel comparabil detectoarelor similare produse de firme cu tradiţie în domeniu.

Bibliografie

1. QUAI, I., TERBANCEA, M., MĂRGINEANU, V. şi POPA, L., „Introducere în teoria şi practica medico-legală", 2, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1979, p. 96.
2. ROBBINS, R. C., BORG, K. M. şi ROBINSON, E., J. Air Pollution Control Assoc., **18**, 1968, p. 106.
3. HOOPER, A., TOFIELD, B. C., MOSELEY, P. T. şi WILLIAMS, D. E., Solid State Gas Sensors. The State of the Art", AERE Harwell, Oxfordshire, 1984.
4. DUBOIS, L., ZDROJEWS, K. A. şi MONKMAN, J. R., J. Air Pollution Control Assoc., **16**, 1966, p. 135.
5. LIKACI, J. şi CHRIASTEL, J., Anal. Abstr., **6**, 1959, p. 751.
6. SEIYAMA, T., KATO, A., FUJIISHI, K. şi NAGATANI, M., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1502.
7. IONESCU, R., BÂRSAN, N., DIMITRIU, E. şi VANCU, A., Conferinţa anuală de semiconductoare, Sinaia, 1986.
8. ANTON, M., PUSKAS, F., LEOCA, I., POPESCU, I. C. şi CORDOŞ, E., Conferinţa anuală de semiconductoare, Sinaia, 1987.
9. ANTON, M., LEOCA, I., GHEŢE, D., PUSKAS, F., ROMAN, C., PRODAN, N., POPESCU, I. C. şi CORDOŞ, E., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **33**, nr. 2, 1988, p. 92.

Intrat în redacţie: 11.X.1988

ION TĂNASE
ION IONECI
VALERICĂ DUMITRESCU

Determinarea ionului clor din materiale de uz nuclear prin metoda tiocianatului de mercur

C.Z.: 543.43:546.23

Au fost studiate condiţiile optime de formare a complexului fierului trivalent cu sulfocianură la determinarea indirectă a ionului de clor prin metoda tiocianatului de mercur. Pentru determinări cantitative s-au efectuat măsurători de absorbanţă, la lungimile de undă λ = 462 nm şi λ = 298,5 nm, corespunzătoare maximelor de absorbţie din vizibil şi ultraviolet.

The proper conditions of the trivalent iron complex formation with sulphocyanide at the indirect determination of the chloride ion by the mercury thiocyanate method have been studied. Absorbance measurements at λ = 462 nm adn λ = 298.5 nm corresponding to visible and UV absorption peaks have been done.

Изучались оптимальные условия образования комплекса трехвалентного железа с тиоцианатом при косвенном определении иона хлора методом с тиоцианатом ртути. Для количественных определений были выполнены измерения абсорбанци при длинах воли λ=462 нм и λ=298,5 вм, соответствующих максимумам поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях.

Determinarea clorului prezintă un interes deosebit pentru multe sectoare ale activităţii ştiinţifice şi tehnologice, incluzînd în această sferă, în primul rînd, chimia pură şi pe cea industrială, agricultura, geologia, biochimia, tehnologiile nucleare, chimia mediului înconjurător etc. Dat fiind interesul pentru determinarea clorului, au fost dezvoltate în mod corespunzător şi tehnicile analitice, un rol important în acest sens revenind metodelor instrumentale de analiză. Dintre acestea, metodele spectrometriei optice pentru determinarea clorului [1—4] implică măsurarea absorbţiei clorului liber sau a complecşilor cloruraţi, oxidarea selectivă a ionului clor şi măsurarea ulterioară a speciei oxidate, reacţii de deplasare în care anionul eliberat de către clorură este măsurat spectrometric; în urma unei reacţii de complexare.

Metoda determinării ionului clor cu tiocianat de mercur (II) a fost introdusă de către cercetătorii japonezi Ivasaki, Utsumi şi Ozava [5—7], şi astăzi este considerată ca fiind una dintre cele mai eficiente metode pentru determinarea urmelor [5—12]. Această metodă se bazează pe reacţia clorurii cu tiocianatul mercuric, care conduce la formarea clorurii mercurice şi a unui complex mercuric clorurat. O cantitate echivalentă de tiocianat de mercur este eliberată şi reacţionează cu ionii Fe^{3+}, rezultînd complexul $Fe(SCN)^{2+}$, colorat în roşu intens. Reacţia globală poate fi exprimată prin următoarele ecuaţii:

$$2Cl^- + Hg(SCN)_2 \rightleftarrows HgCl_2 + 2SCN^-$$

$$4Cl^- + Hg(SCN)_2 \rightleftarrows HgCl_4^{2-} + 2SCN^-$$

$$SCN^- + Fe^{3+} \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+}$$

Trebuie precizat că culoarea complexului $Fe(SCN)^{2+}$ se dezvoltă bine după zece minute şi este stabilă timp de cîteva ore. Nu este necesar un control strict al condiţiilor experimentale de lucru.

Măsurătorile de absorbanţă se efectuează la λ = 460 nm. Dacă reacţia este condusă în mediu acid, interferenţele tind să fie mici. Pentru acidulare se utilizează acid azotic sau acid percloric, în ambele cazuri obţinîndu-se sensibilitatea asemănătoare, în timp ce, dacă se utilizează acid sulfuric, se obţine o sensibilitate mult mai redusă. Florence şi Farrar [10] au preferat acidul percloric, datorită semnalului de fond mai scăzut şi a rezultatelor mai consistente, arătînd că uneori acidul azotic conduce la rezultate eronate, datorită prezenţei peroxidului de azot.

Metoda este aplicabilă cu succes în domeniul p.p.b., limita de detecţie fiind de 15 p.p.b. [10], sau de 1 p.p.b., după preconcentrare [11]. Deşi metoda este recomandată pentru concentraţii foarte mici (domeniul p.p.b.), ea poate fi folosită şi la concentraţii mai mari, de exemplu, în domeniul 0,1—50 p.p.m.

Dr. chim. ION TĂNASE, dr. chim ION IONECI şi dr. chim. VALERICĂ DUMITRESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică

În ceea ce privește selectivitatea, se poate menționa că, în cantități moderate, azotații, azotiții, sulfații și fosfații nu produc interferențe, cantități mari, însă, de sulfat și fosfat interferă. Cînd metoda este folosită pentru determinarea a 100 p.p.b. clorură, ionul amoniu nu afectează determinarea, dacă se găsește sub 85 p.p.b. De asemenea, concentrațiile ridicate de etanol, izopropanol, acid tartric și acetonă împiedică determinările, dînd tiocianatului feric o coloratie galbenă.

Lucrarea a avut drept scop stabilirea condițiilor optime de aplicare a acesteia la determinarea urmelor de clorură din reactivi de uz nuclear prin măsurători de absorbție la $\lambda = 462$ nm, cît și utilizarea benzii de absorbție din ultraviolet de la $\lambda = 298{,}5$ nm pentru determinări cantitative, aceasta din urmă fiind mult mai intensă.

Partea experimentală

Aparatură

Pentru efectuarea măsurătorilor de absorbanță s-a lucrat manual la lungime de undă fixă, utilizînd în acest sens un spectrometru monofascicul tip „Spekol". Spectrele de absorbție moleculară în vizibil și ultraviolet au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru „Shimadzu UV-160", prevăzut cu calculator și posibilități de prelucrare și înregistrare automată a rezultatelor experimentale.

Reactivi

— Tiocianat de mercur, soluție saturată ($\sim 0{,}07\%$).

— Perclorat de fier (III). Se dizolvă 6 g $Fe(NO_3)_3$ în 100 ml acid percloric 4N sau 15,1 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ în 45 ml acid percloric 72% și se diluează cu apă distilată la 100 ml, caz în care se obține o soluție 0,375 M în Fe(III) și 5,25 M în $HClO_4$. Se mai poate prepara prin dizolvarea a 14 g fir de fier pur în acid azotic diluat; după dizolvare se adaugă 120 ml $HClO_4$ 60% și se încălzește soluția pînă cînd fumegă. Se continuă încălzirea pînă cînd soluția devine purpurie, apoi se răcește și se diluează la 1 000 ml.

— Soluție de NaCl 0,1 M. S-au dizolvat 0,5850 g NaCl într-un balon cotat de 100 ml, aducîndu-se la semn cu apă tetradistilată.

Toate substanțele utilizate au fost de puritate analitică, iar apa folosită pentru prepararea soluțiilor a fost tridistilată.

Mod de lucru

Se pipetează 10 ml probă într-un balon cotat de 50 ml și se adaugă 5 ml $HClO_4$ 65%, 5 ml soluție saturată de tiocianat mercuric și 5 ml soluție $Fe(ClO_4)_3$. Se aduce la semn și se agită; se așteaptă 10 min, după care se măsoară absorbanța la $\lambda = 462$ nm. Pentru trasarea curbei de etalonare au fost preparate soluțiile descrise, prin pipetarea volumelor necesare de soluție-standard de clorură, 5 ml soluție saturată de tiocianat mercuric, 5 ml soluție de $Fe(ClO_4)_3$ și 5 ml $HClO_4$ 65%, la balon cotat de 50 ml. Măsurătorile de absorbanță în toate cazurile au fost efectuate în celule de 1 cm.

Rezultate și discuții

Spectrul de absorbție moleculară în vizibil este redat în figura 1 și prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 462$ nm. Culoarea soluției s-a stabilizat după zece minute și a rămas nemodificată timp de zece ore, după cum rezultă din figura 2.

În vederea stabilirii unui raport optim între volumele de soluție de tiocianat mercuric, cel de $Fe(ClO_4)_3$ și cel de $HClO_4$ 65%, au fost efectuate măsurători de absorbanță la $\lambda = 462$ nm, în funcție de concentrația ionului clor, față de apa distilată sau față de o probă-martor, pentru diferite volume de tiocianat mercuric și soluție de perclorat de fier. Rezultatele acestor măsurători sînt prezentate în tabelul 1. Reprezentînd grafic valorile de absorbanță

Tabelul 1

VERIFICAREA LEGII LAMBERT-BEER LA DETERMINAREA Cl^- PRIN METODA TIOCIANATULUI DE MERCUR

Proba nr.	C_{Cl^-}, mol. dm^{-3}	A(1)	A(2)	A(3)	A(4)	A(5)	A(6)
1	$0{,}20\times10^{-4}$	0,020	0,062	0,070	0,050	0,070	0,037
2	$0{,}40\times10^{-4}$	0,032	0,082	0,090	0,075	0,095	0,065
3	$0{,}60\times10^{-4}$	0,037	0,097	0,115	0,105	0,118	0,090
4	$0{,}80\times10^{-4}$	0,042	0,115	0,140	0,125	0,140	0,115
5	$1{,}00\times10^{-4}$	0,047	0,125	0,160	0,140	0,152	0,135
6	$1{,}20\times10^{-4}$	0,055	0,137	0,175	0,165	0,168	0,158
7	$1{,}40\times10^{-4}$	0,060	0,150	0,190	0,180	0,186	0,190
8	$1{,}60\times10^{-4}$	0,062	0,162	0,205	0,205	0,205	0,205
9	$1{,}80\times10^{-4}$	0,065	0,175	0,230	0,210	0,220	0,235
10	$2{,}00\times10^{-4}$	0,065	0,187	0,245	0,230	0,235	0,255

(1) 5 ml $HClO_4$ + 1 ml $Hg(SCN)_2$ + 2 ml $Fe(ClO_4)_3$
(2) 5 ml $HClO_4$ + 3 ml $Hg(SCN)_2$ + 5 ml $Fe(ClO_4)_3$
(3) 5 ml $HClO_4$ + 6 ml $Hg(SCN)_2$ + 5 ml $Fe(ClO_4)_3$
(4) 5 ml $HClO_4$ + 5 ml $Hg(SCN)_2$ + 6 ml $Fe(ClO_4)_3$
(5) 5 ml $HClO_4$ + 4 ml $Hg(SCN)_2$ + 6 ml $Fe(ClO_4)_3$
(6) 5 ml $HClO_4$ + 5 ml $Hg(SCN)_2$ + 5 ml $Fe(ClO_4)_3$

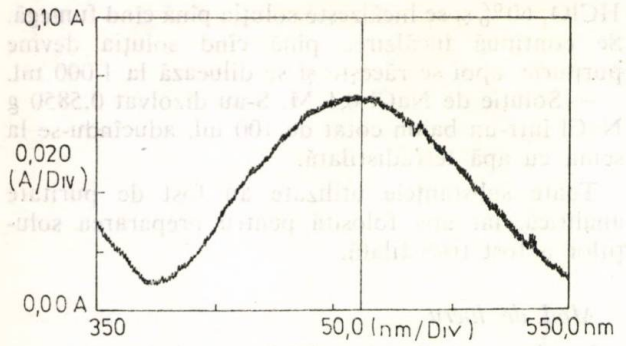


Fig. 1. Spectrul de absorbție moleculară în vizibil obținut pentru 5 ml soluție saturată $Hg(SCN)_2$ + 5 ml soluție $Fe(ClO_4)_3$ + 5 ml $HClO_4$ 65% + 1.10^{-4} mol.dm^{-3} Cl^-, la balon cotat de 50 ml. Celulă de 1 cm.

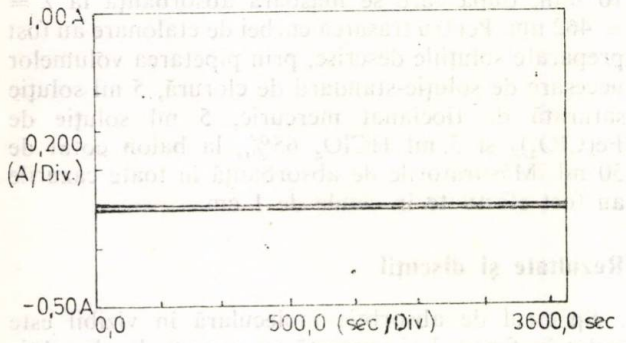


Fig. 2. Variația absorbanței pentru $2,5\times 10^{-4}$ mol. dm^{-3} în timp de 10 h.

în funcție de concentrația ionului clor pentru domeniul de concentrații $1\cdot10^{-6}$ — $2\cdot10^{-4}$ mol·dm^{-1}, se obține o dependență liniară cu o mică abatere de la legea Lambert-Beer, numai atunci cînd se folosesc soluții în raportul: 5 ml soluție saturată de tiocianat mercuric, 5 ml soluție saturată $Fe(ClO_4)_3$ și 5 ml $HClO_4$ 65%, la balon cotat de 50 ml, măsurătorile efectuîndu-se față de o probă-martor (fig. 3). În aceste condiții s-a calculat coeficientul molar de absorbție, obținîndu-se valoarea $\varepsilon = 2\,500$.

Tipul și concentrația acidului necesar pentru acidularea probei au fost studiate de către F l o r e n c e și F a r r a r [10], care au ajuns la concluzia că cel mai potrivit este acidul percloric, care dă cele mai mari valori de absorbanță și cele mai mici valori ale semnalului de fond și care păstrează cel mai bine culoarea timp de mai multe ore (verificat pentru zece ore).

Studiindu-se influența unor solvenți organici utilizați pentru creșterea solubilității tiocianatului mercuric, asupra măsurătorilor de absorbanță, atît pentru probe, cît și pentru semnalul de fond, s-a constatat o creștere slabă a absorbanțelor pentru fond și probe, cu creșterea concentrației în etanol. Acetona conduce la creșterea semnalului de fond și la o descreștere marcantă a absorbanței probei.

Înregistrîndu-se spectrul de absorbție moleculară în ultraviolet, s-a constatat că complexul fierului cu tiocianat prezintă o bandă de absorbție mult mai îngustră decît cea din vizibil, care prezintă un maxim la $\lambda = 298,5$ nm (fig. 4).

Dacă în vizibil $\varepsilon = 2\,500$, pentru ultraviolet s-a obținut $\varepsilon = 20\,000$, ceea ce duce la o creștere a preciziei și sensibilității metodei, permițînd utilizarea cu succes a metodei pentru determinarea urmelor de clorură pînă la 1 p.p.b. În figura 5 este prezentată verificarea legii Lambert-Beer pentru banda de absorbție în ultraviolet, caz în care abaterile de la lege sînt mult mai mici.

În condițiile astfel obținute, metoda a fost aplicată la determinarea ionului clor din probe de carbonat

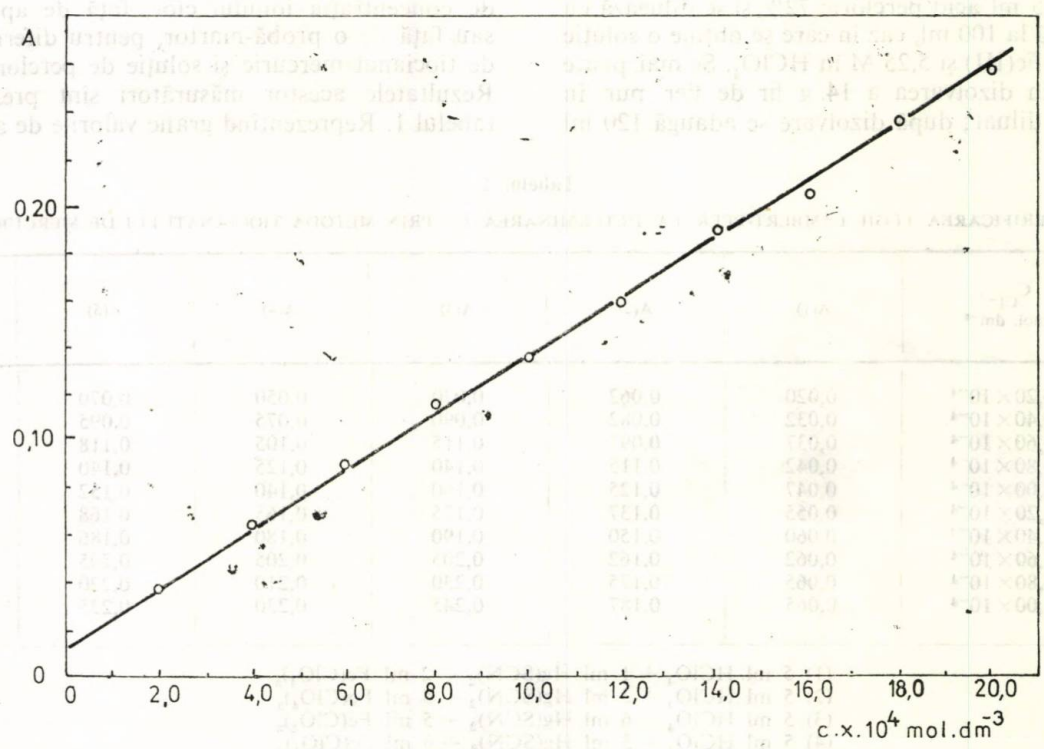


Fig. 3. Verificarea legii Lambert-Beer la determinarea ionului clor în domeniul de concentrații 1×10^{-6} — 2×10^{-4} mol. dm^{-3} pentru $\lambda = 462$ nm.

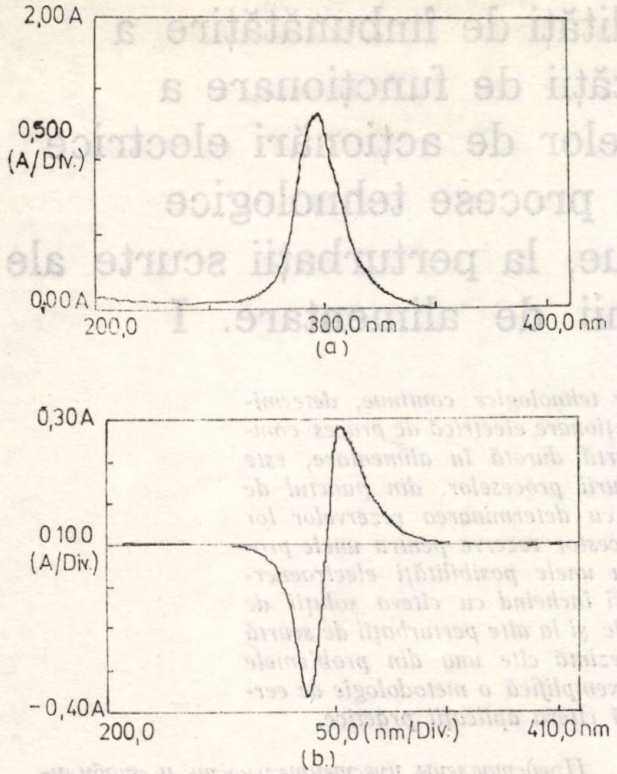


Fig. 4. Spectrul de absorţie moleculară în ultraviolet pentru 5 ml soluţie $Hg(SCN)_2 + 5$ ml $Fe(ClO_4)_3 + 5$ ml + 1×10^{-4} mol dm^{-3} Cl^- (*a*), şi prima derivată a acestui spectru (*b*).

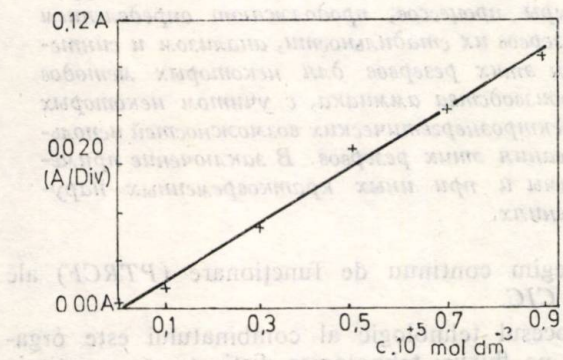


Fig. 5. Verificarea legii Lambert-Beer la determinarea ionului clor la folosirea benzii de absorbţie din ultraviolet cu maximul de absorbţie la $\lambda = 298{,}5$ nm.

de sodiu de uz nuclear din producţia internă, rezultatele măsurătorilor spectrometrice fiind prezentate în tabelul 2. Au fost efectuate măsurători pe mai multe probe identice, pentru a se putea efectua un calcul statistic al rezultatelor şi a se putea aprecia reproductibilitatea metodei, calculîndu-se în acest sens coeficientul de variaţie procentuală, C.V. %. Valorile obţinute pentru C.V.% la probele la care concentraţia ionului Cl^- este mai mare sau egală cu $1 \cdot 10^{-6}$ mol·dm^{-3} se menţine sub 8%, ceea ce dovedeşte o bună reproductibilitate. De remarcat

Tabelul 2

REZULTATELE MĂSURĂTORILOR SPECTROFOTOMETRICE REFERITOARE LA DETERMINAREA Cl^- DIN PROBE PROVENITE DIN ŞARJE DIFERITE DE CARBONAT DE SODIU DE UZ NUCLEAR

Nr. crt.	Şarja nr.	Proba nr.	Absorbanţa	C_{Cl^-}, mol·dm^{-3}	C, %	$\bar{C}$, %	C.V., %
1	1	1	0,014	$0{,}35 \times 10^{-5}$	4,97	5,32	6,66
2		2	0,015	$0{,}40 \times 10^{-5}$	5,68	—	—
3	2	1	0,021	$0{,}95 \times 10^{-5}$	1,34	1,31	2,70
4		2	0,020	$0{,}90 \times 10^{-5}$	1,27	—	—
5	3	1	0,018	$0{,}70 \times 10^{-5}$	9,94	9,23	7,69
6		2	0,017	$0{,}60 \times 10^{-5}$	8,52	—	—
7	4	1	0,010	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	1,76	2,90
8		2	0,011	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	—	—
9		3	0,012	$0{,}20 \times 10^{-5}$	2,84	—	—
10		4	0,011	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,42	—	—
11	5	1	0,032	$1{,}80 \times 10^{-5}$	2,55	2,36	5,36
12		2	0,030	$1{,}65 \times 10^{-5}$	2,34	—	—
13		3	0,028	$1{,}55 \times 10^{-5}$	2,20	—	—
14		4	0,030	$1{,}65 \times 10^{-5}$	2,34	—	—
15	6	1	0,015	$0{,}40 \times 10^{-5}$	5,68	6,21	7,24
16		2	0,016	$0{,}50 \times 10^{-5}$	7,10	—	—
17		3	0,014	$0{,}35 \times 10^{-5}$	4,97	—	—
18		4	0,016	$0{,}50 \times 10^{-5}$	7,10	—	—
19	7	1	0,011	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	1,40	—
20		2	0,010	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	—	—
21		3	0,000	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	—	—
22		4	0,010	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	—	—
23	8	1	0,010	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	1,40	—
24		2	0,009	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	—	—
25		3	0,010	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	—	—
26		4	0,009	$0{,}10 \times 10^{-5}$	1,40	—	—

faptul că rezultatele prezentate în tabelul 2 au fost verificate prin metoda electrozilor ion-sensibili, obţinîndu-se o concordanţă satisfăcătoare.

În final, trebuie arătat că deşi metoda tiocianatului de mercur a fost elaborată de mai mulţi ani pentru determinarea urmelor de clorură, folosind banda de absorbţie din vizibil ($\lambda = 462$ nm), pînă în prezent în literatură nu există referiri privind utilizarea benzii de absorbţie din ultraviolet de la $\lambda = 298{,}5$ nm, pentru determinarea cantitativă a urmelor de clorură.

Bibliografie

1. ARMSTRONG, G. W., GILL, H. H. şi ROLF, R. F. „Treatise on Analytical Chemistry", ed. I. M. Kolthoff, 7, Interscience Publishers, New York, 1961, p. 25.
2. NICOLSON, N. J., Analyst (London), **10**, 1965, p. 187.
3. NICOLSON, N. J., Analyst (London), **90**, 1965, p. 1069.
4. WILLIAMS, W. J., „Handbook of Anion Determination", Butterworths, London, 1979, p. 291.
5. IWASAKI, I., UTSUMI, S. şi OZAWA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 1952, p. 226.
6. IWASAKI, I., UTSUMI, S., HAGENO, K. şi OZAWA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 1956, p. 860.
7. IWASAKI, I., TASHIMO, T. şi OZAWA, T., Bunseki Kagaku, **5**, 1956, p. 275.
8. ELSHEIMER, H. N. şi KOOHON, R. L., Anal. Chem. **38**, nr. 1, 1966, p. 145.
9. HUANG, W. H. şi JOHNS, D. W., Anal. Chim. Acta, **37**, 1967, p. 508.
10. FLORENCE, T. M. şi FARRAR, Y. J., Anal. Chim. Acta, **54**, 1971, p. 373.
11. RODABAUGH, R. D. şi UPPERMAN, G. T., Anal. Chim. Acta, **60**, 1972, p. 434.
12. VEKIC, B. şi RAZEM, D., Anal. Chim. Acta, **193**, 1987, p. 331.

Intrat în redacţie: 19.X.1988

GHEORGHE IJAC
GHEROGHE CEPOIU
VASILE MUNCACIU

Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare a sistemelor de acţionări electrice pentru procese tehnologice continue, la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare. I

C.Z.: 621.3.014:66–932

Sensibilitatea şi stabilitatea proceselor tehnologice continue, determinate de sensibilitatea sistemelor de acţionare electrică de proces componente, supuse perturbaţiilor de scurtă durată în alimentare, este prezentată începînd cu analiza structurii proceselor, din punctul de vedere al acestor sisteme, continuînd cu determinarea rezervelor lor de stabilitate, cu analiza şi sinteza acestor rezerve pentru unele procese de producere a amoniacului, cu unele posibilităţi electroenergetice de utilizare a acestor rezerve şi încheind cu cîteva soluţii de creştere a aceloraşi rezerve, utilizabile şi la alte perturbaţii de scurtă durată. Fiecare parte a articolului prezintă cîte una din problemele enumerate. În primele trei părţi se exemplifică o metodologie de cercetare iar în ultimele două se rezumă cîteva aplicaţii practice.

The stability and the responsiveness of the continuous processes, determined by the responsiveness of the component process electric drive systems, subjected to short time supply disturbances are presented starting with the analysis of the structure of these processes. Then, their stability margins are determined, the margins of the ammonia obtaining processes are analised and synthesized and certain electro-energetic possibilities of using these reserves are given. Finally, several suggestions of increasing these reserves which may also be applied to other short time disturbances are made.

Представлены чувствительность и стабилизация непрерывных технологических процессов, определяемые чувствительностью составляющих сивтем задействования процесса, которые подвержены кратковременным нарушениям питання. Начинают с анализа структуры процессов, продолжают определением резервов их стадильности, анализом и синтезом этих резервов для некоторых методов производства аммиака, с учитом некоторых электроэнергетических возможностей использования этих резервов. В заключение применимы и при иных кратковременных нарушениях.

I. Analiza structurii unor procese tehnologice cu regim continuu de funcţionare din industria de îngrăşăminte chimice

Procesele tehnologice cu regim continuu de funcţionare (*PTRCF*) sînt acele procese tehnologice industriale care nu pot fi oprite decît rareori şi planificat — de obicei o dată sau de două ori pe an, pentru efectuarea reviziilor generale ale instalaţiilor [1, 2, 4] —, printre alte cauze şi datorită pierderilor mari de materii prime, energie, combustibili şi alţi purtători energetici, care au loc la repornirea lor, pînă la atingerea parametrilor normali de funcţionare a proceselor [4].

1. Analiza structurii proceselor

În figura 1 se prezintă schema tehnologică generală, simplificată, a unui combinat de îngrăşăminte chimice (*CIC*).

În tabelul 1 [4, 6] se prezintă un exemplu de procedee tehnologice, deci de tipuri de instalaţii utilizate de fabricile sau de procesele tehnologice cu regim continuu de funcţionare (*PTRCF*) ale unui *CIC*.

Procesul tehnologic al combinatului este organizat pe fluxuri tehnologice distincte, ce constituie şi etape distincte de dezvoltare. În fiecare flux sînt încadrate (înseriate) mai multe fabrici, din care rezultă diverse produse intermediare — (amoniac, acid azotic), respectiv produse finite (azotat de amoniu, uree îngrăşămînt şi îngrăşăminte complexe). La oprirea unei fabrici (din amonte), depozitele (sau gazometrele) existente între fabrici asigură un timp scurt de funcţionare a fabricii următoare (din aval), şi invers, iar aceasta în funcţie de nivelurile existente în aceste gazometre. În aceste condiţii, există o strînsă interdependenţă funcţională între fabricile din acelaşi flux.

În figura 2 [3] se prezint schema tehnologică simplificată de asigurare cu materii prime, energie, combustibili şi alţi purtători energetici a fluxurilor tehnologice de fabricare a îngrăşămintelor chimice (fig. 1).

Funcţionarea fabricilor tehnologice este strict condiţionată de asigurarea continuă şi la parametrii ceruţi (prescrişi) de procese, cu materii prime (gaz

Ing. GHEORGHE IJAC, ing. GHEORGHE CEPOIU şi ing. VASILE MUNCACIU, Combinatul de Îngrăşăminte Chimice „AZOMUREŞ" Tg. Mureş.

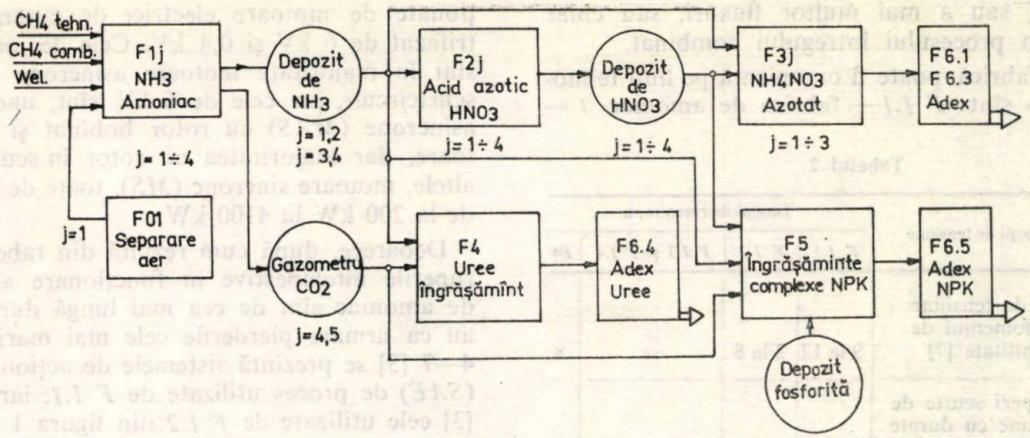


Fig. 1. Schema tehnologică de principiu a unui CIC:

F1 fabricile de produs *1* — amoniac — (NH_3); *F2* — fabricile de produs *2* — acid azotic — (HNO_3); *F3* — fabricile de produs *3* — azotat de amoniu — (NH_4NO_3); *F4* — fabrica de produs *4* — uree-îngrăşăminte; *F5* — fabrica de produs *5* — îngrăşăminte complexe pe bază de azot (N), fosfor (P) şi potasiu (K) — (NPK); *F6* — instalaţiile de depozitare, ambalare şi expediere a produsului finit; *Fij* — fabricile de produs *i*(*i* = 1—5) încadrate în fluxul tehnologic *j*(*j* = 1—4), respectiv etapa *j* de dezvoltare a combinatului.

Tabelul 1

i	1	2	3	4
1	Fauser-Montecatini	UHDE	Kellogg	Kellogg
2	GHIAP	Stamicarbon	Grande Paroise	Grande Paroise
3	GHIAP	Stamicarbon	Grande Paroise	G
4	Stamicarbon — conv.	—		—

metan tehnologic), energie electrică, termică şi alţi purtători energetici, convenţional denumiţi utilităţi, (aer industrial şi instrumental, apă industrială, abur, apă recirculată de răcire etc.).

Orice întrerupere, chiar de scurtă durată, a furnizării acestor utilităţi de către instalaţiile aferente, menţionate în figura 2 conduce la întreruperi de mai lungă durată a proceselor tehnologice ale fabricilor.

În tabelul 2 [5] se prezintă timpul de revenire la parametrii normali de funcţionare a fabricilor *F 1.1*, *F 1.2*, *F 1.3*, *F 1.4*, şi *F 4* din figura 1 după perturbaţii de scurtă durată în alimentarea cu energie electrică.

După cum instalaţiile care asigură cu utilităţi fabricile *Fij* sînt proprii uneia sau comune pentru două, mai multe sau chiar pentru întreaga platformă *CIC*, întreruperea în funcţionare a unei instalaţii poate provoca întreruperea din funcţionare a unei fabrici şi, deci, ulterior a fluxului căruia

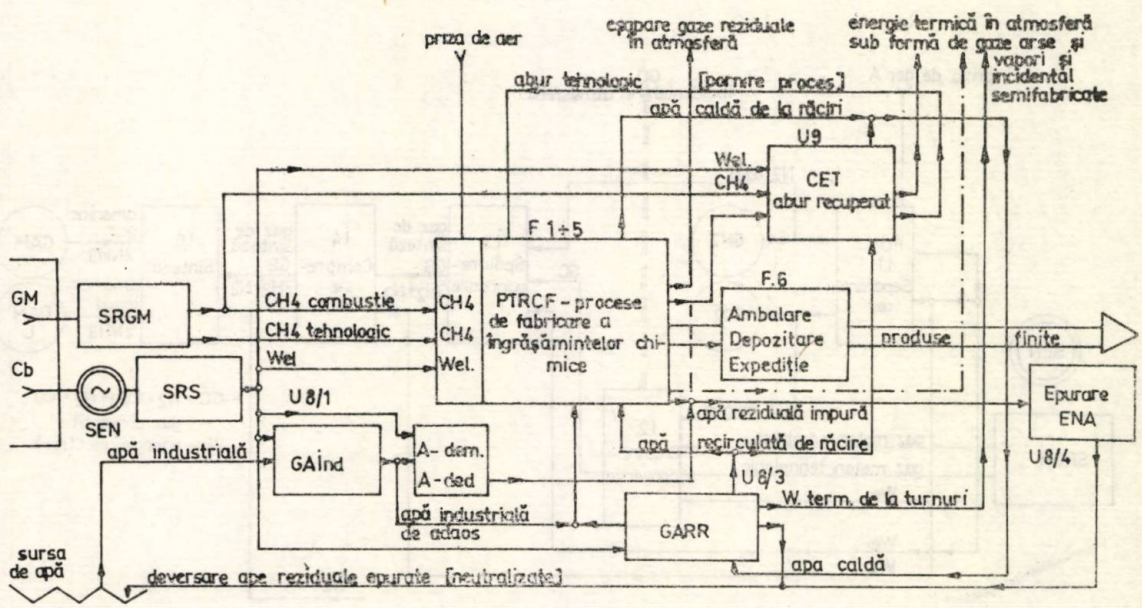


Fig. 2. Schema tehnologică simplificată de asigurare cu materii prime, energie, combustibili şi alte utilităţi a fluxurilor de fabricaţie ale unui *CIC:*

Cb, *GM* — combustibili diverşi, respectiv gaz metan; *SEN* — sistemul energetic naţional; *SRGM* — staţie de reglare a presiunii gazului metan; *SERS* — staţie electrică de racord la sistem a combinatului; *GA Ind* — gospodărie de alimentare cu apă industrială (staţia de pretratare şi pompare a apei industriale); *A-Dem.*, *A-Ded.* — instalaţiile de tratare (demineralizare, dedurizare) a apei utilizate pentru procese; *Fi* — fabricile unui flux tehnologic *j* din figura 1 (*i* = 1—5); *GARR* — gospodăriile de apă recirculată de răcire utilizată în procese; CET — centrale electrotermice uzinale proprii combinatului; *ENA* — staţiile de epurare — neutralizare a apelor reziduale chimice impure, rezultate din procese.

i aparţine, sau a mai multor fluxuri, sau chiar ntreruperea procesului întregului combinat.

Fiecare fabrică poate fi organizată pe linii tehnologice, cum sînt: *F 1.1* — fabrica de amoniac *1* —

Tabelul 2

Nr. crt.	Perturbaţii de tensiune	Timpul de revenire, h			
		F 1.1	*F 1.2*	*F 1.3* şi *F 1.4*	*F4*
1	Goluri de tensiune din domeniul de instabilitate [7]	9 la 12	2 la 8	—	8
2	Întreruperi scurte de tensiune cu durate > 3 s	12	8	24÷48	—

organizată pe două linii şi *F 2.1* — fabrica de acid azotic 1 — organizată pe trei linii, procesele tehnologice ale fiecărei linii desfăşurîndu-se pe faze distincte, care au loc în instalaţii distincte.

În figura 3 [3] se prezintă fluxul tehnologic al unei linii de producere a amoniacului [4].

2. Analiza structurii unor procese de producere a amoniacului, din punct de vedere al sistemelor de acţionare electrică utilizate

În procese au loc, pe lîngă reacţiile (transformările) chimice propriu-zise, şi operaţii de vehiculare, transport, comprimare şi recirculare a fluidelor, care fac parte integrantă din ansamblul procesului şi reprezintă, de fapt, toate operaţii de proces. Aceste operaţii sînt asigurate, în cadrul fiecărei faze, de sisteme de acţionare electrică a unor pompe (*P*), compresoare (*C*), turbocompresoare (*TC*), turbocirculatoare etc. Maşinile de lucru (*ML*) sînt acţionate de motoare electrice de curent alternativ, trifazat de 6 kV şi 0,4 kV. Cele de joasă tensiune sînt în majoritate motoare asincrone cu rotor în scurtcircuit, iar cele de 6 kV sînt, unele, motoare asincrone (*MAS*) cu rotor bobinat şi inele colectoare, dar majoritatea cu rotor în scurtcircuit, iar altele, motoare sincrone (*MS*), toate de mare putere de la 200 kW la 4100 kW.

Deoarece, după cum rezultă din tabelul 2, întreruperile intempestive în funcţionare ale fabricilor de amoniac sînt de cea mai lungă durată şi, deci, au ca urmare pierderile cele mai mari, în figurile 4—7 [3] se prezintă sistemele de acţionare electrică (*SAE*) de proces utilizate de *F 1.1*, iar în figura 8 [3] cele utilizate de *F 1.2* din figura 1 şi tabelul 1.

2.1. *Structura procesului de producere a amoniacului după procedeul Fauser-Montecatini*

În figura 4 [3] se prezintă schema tehnologică de principiu, simplificată, a instalaţiei, *I1*, de separare a aerului după procedeul Linde-Fränkel [4], constituită din două linii tehnologice.

Principalele *SAE* de proces cu motoare de 6 kV utilizate de instalaţie sînt:
TCA — turbocompresor de aer, acţionat cu motor sincron (*MS*) de 2 650 kW, notat în continuare cu *TCA* 2650 MS; *TCO* — turbocompresor de oxigen acţionat cu *MS* de 800 kW, notat TCO 800 MS; *CO* — compresor cu piston, de oxigen, acţionat cu *MAS* de 300 kW, notat cu CO 300 MAS [6].

Primele şi ultimele din *SAE* sînt cîte două în funcţionare normală, iar cîte una din *SAE* în rezervă.

În figura 5 [3] este prezentată schema simplificată a instalaţiei *I2*, de cracare a gazului metan [4] şi de conversie a oxidului de carbon, constituită, de asemenea, din două linii tehnologice.

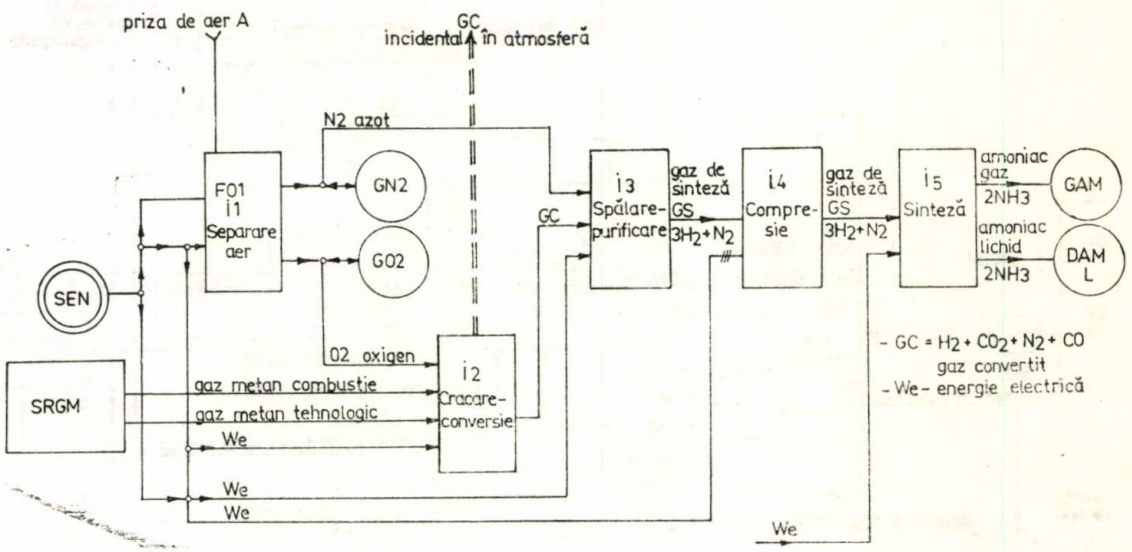


Fig. 3. Fluxul tehnologic al unei linii de producere a amoniacului:
— *F01* — faza *1*, de separare a aerului în azot (N_2) şi oxigen (O_2), asigurată de instalaţia *I1*, în finalul căreia se află gazometrele corespunzătoare GN_2 şi GO_2; — *I2* — faza *2*, asigurată de instalaţia *I2* de cracare a gazului metan (CH_4) şi conversie a oxidului de carbon (CO) în gaz convertit constînd din $H_2 + CO_2 + N_2 + CO$ [4]; — *I3* — faza *3*, asigurată de instalaţia *I3*, de spălare a gazului convertit şi de purificare a acestuia de urmele de CO_2 şi CO, astfel încît din instalaţie rezultă gazul pur de sinteză, $3H_2 + N_2$ [4]; — *I4* — faza de comprimare a gazului de sinteză; — *I5* — faza de sinteză a amoniacului, NH_3, din gazul $3H_2 + N_2$ [4].

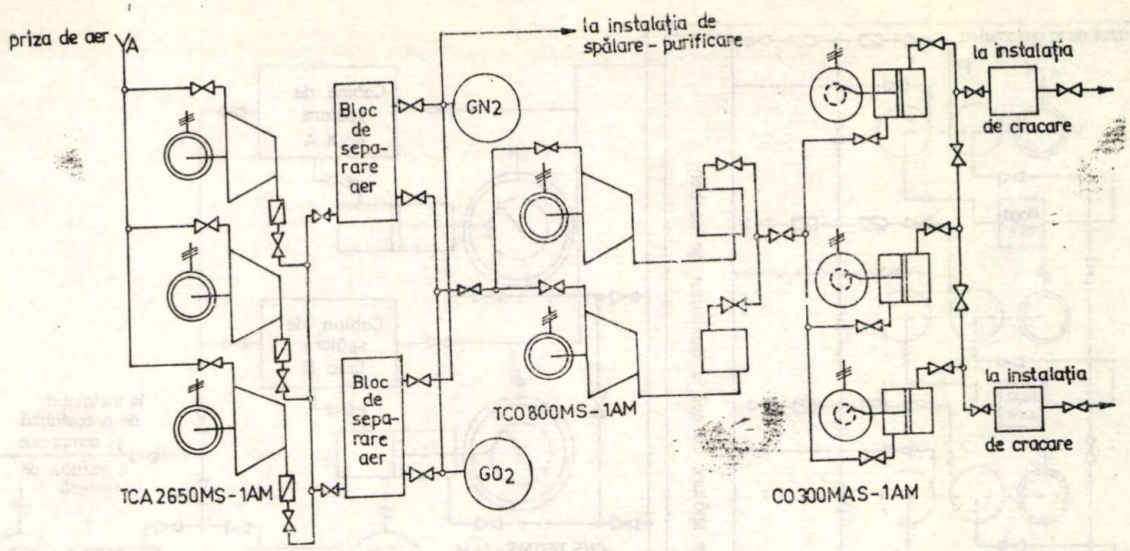


Fig. 4. Structura în sisteme de acţionare electrică de proces a unei faze de separare a aerului.

Principalele *SAE* de proces, cu *MAS* de 6 kV, utilizate în instalaţie sînt compresoarele cu piston, de gaz metan, acţionate cu motoare de 440 kW, notate CGM 440 MAS [6], din care două în funcţiune şi una în rezervă.

În figura 6 [3] este prezentată schema tehnologică simplificată a *I3*, de spălare cu apă a gazului convertit [4], de eliminare a CO_2 [4], precum şi de eliminare a CO prin spălare cu azot lichid [4].

Principalele *SAE* cu motoare de 6 kV utilizate în instalaţie sînt: *CNS* — compresor cu piston, de azot de spălare, acţionat cu *MS* de 1150 kW, notat CNS 1150 MS [6]; *CND* — compresor cu piston, de azot de dozare, acţionat cu *MAS* în scurtcircuit de 520 kW, notat CND 520 MAS; *MTP* — pompă de apă de spălare, acţionată cu *MS* de 1100 kW şi cu turbină de apă pe ax comun (pentru recuperarea energiei apei de spălare returnată din turnurile de apălare), notată cu MTP 1100 MS ;

În sfîrşit, în figura 7 [3], se prezintă schema tehnologică simplificată a instalaţiilor *I4* şi *I5* [4].

Principalele *SAE* sînt: *CGS* — compresor cu piston, de gaz de sinteză, acţionat cu *MS* de 4 100 kW, notat CGS 4100 MS [6]; *TCAM* — turbocirculator de amoniac, acţionat cu *MAS* cu rotor în scurtcircuit de 500 V şi 360 kW, alimentat printr-un transformator propriu de 6/0,5 kV, notat TCAM 500 T/360 MAS.

2.2. *Structura procesului de producere a amoniacului după procedeul UHDE*

În figura 8 [3] se prezintă schema tehnologică principială, simplificată, a unei linii de producere a amoniacului după acest procedeu.

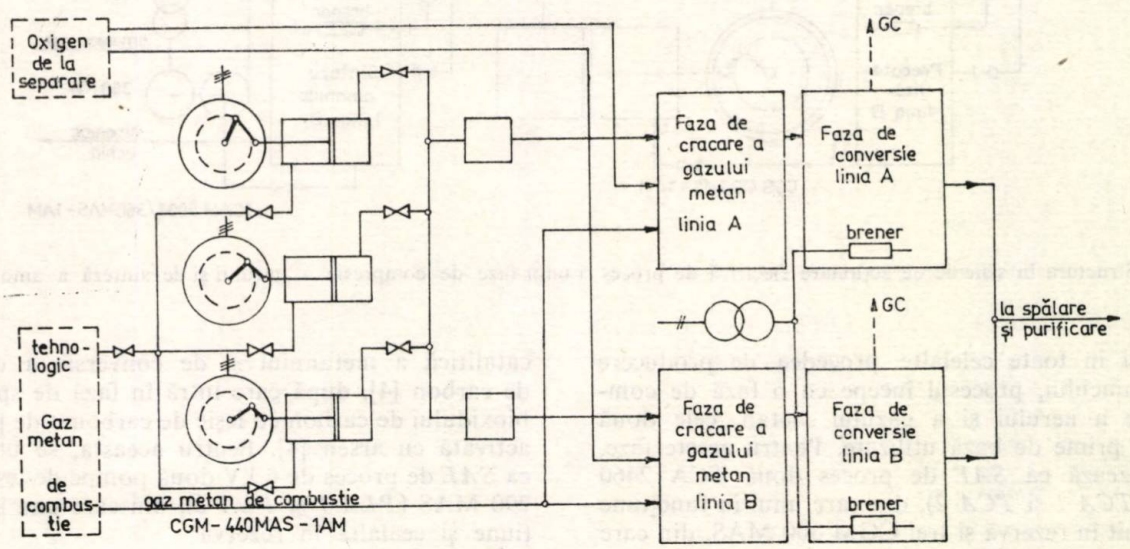


Fig. 5. Structura în sisteme de acţionare electrică de proces a unei faze de cracare şi conversie.

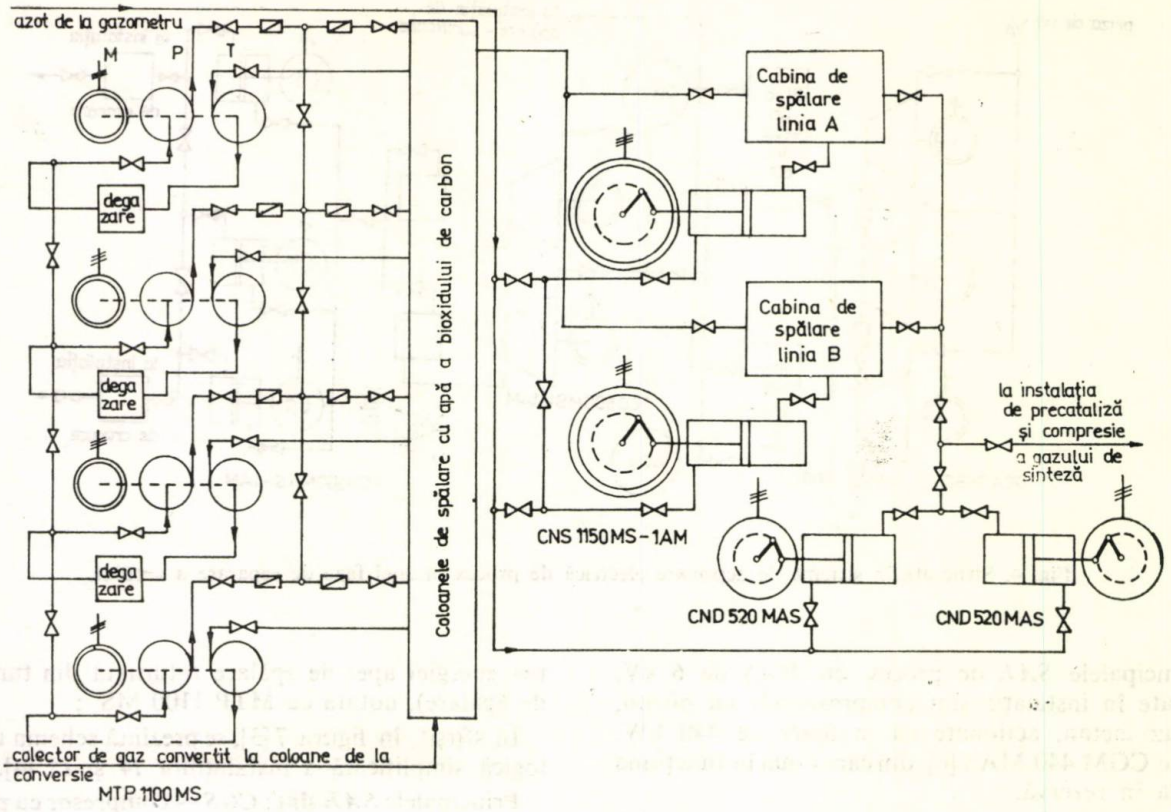


Fig. 6. Structura în sisteme de acționare electrică de proces a unei faze de spălare și purificare.

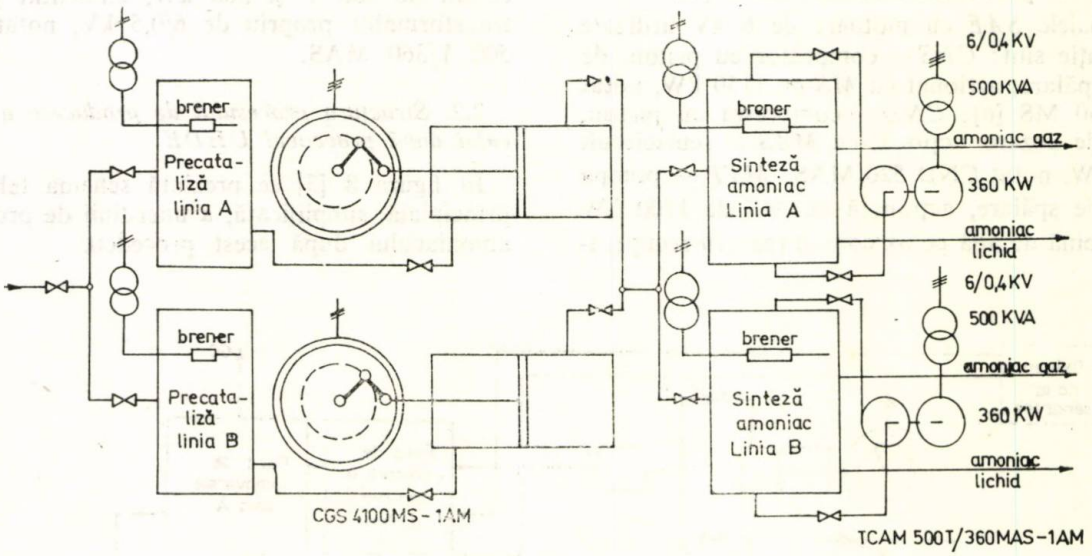


Fig. 7. Structura în sisteme de acționare electrică de proces a unor faze de compresie a gazului și de sinteză a amoniacului.

Ca și în toate celelalte procedee de producere a amoniacului, procesul începe cu o fază de comprimare a aerului și a gazului metan, cele două materii prime de bază utilizate. Pentru aceste faze, se utilizează ca *SAE* de proces două TCA 2460 MAS (*TCA 1* și *TCA 2*), din care unul în funcțiune și celălalt în rezervă și trei CGM 360 MAS, din care două în funcțiune și unul în rezervă. Cele două materii prime, comprimate, intră în faza de cracare catalitică a metanului și de conversie a oxidului de carbon [4], după care intră în faza de spălare a bioxidului de carbon cu leșie de carbonat de potasiu, activată cu arsen [4]. Pentru aceasta, se utilizează ca *SAE* de proces de 6 kV două pompe de leșie PLA 290 MAS (*PLA 1* și *PLA 2*), din care una în funcțiune și cealaltă în rezervă.

Înaintea fazei de sinteză, care se desfășoară la presiune înaltă, ca și în procedeul precedent, gazul

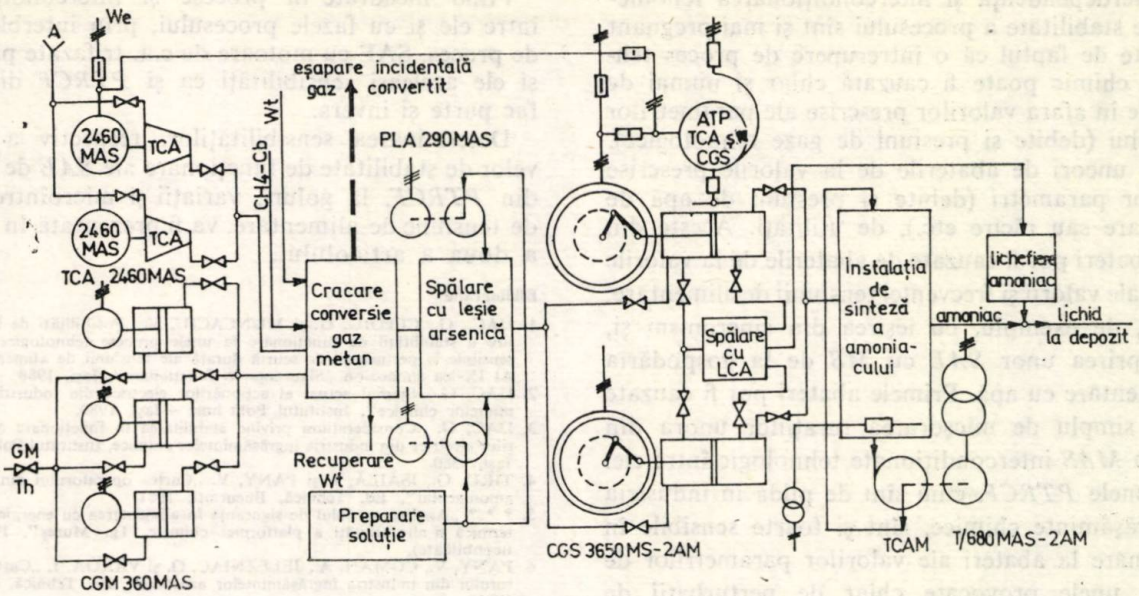


Fig. 8. Structura în sisteme de acţionare electrică de proces a unei linii tehnologice de producere a amoniacului.

de sinteză rezultat de la spălare intră în faza de comprimare cu două compresoare cu piston CGS 3650 MS (*CGS 1* şi *CGS 2*). Aproape simultan are loc şi faza de purificare a gazului brut, de eliminare a oxidului de carbon cu ajutorul unei soluţii cuproamoniacale — faza de spălare cu *LCA* — [4].

Faza de sinteză a amoniacului [4] utilizează un singur turbocirculator de recirculare a gazului, *TCAM* 680 MAS, al cărui motor de acţionare este alimentat, ca şi în cazul precedent, de la un transformator propriu.

3. Interdependenţa şi condiţionarea reciprocă a fenomenelor de stabilitate în PTRCF şi ale SAE componente

Din cele redate se deduc următoarele:

Nu numai fabricile unui flux sînt intercondiţionate funcţional între ele. Fazele procesului unei linii tehnologice sînt şi mai strict intercondiţionate în ceea ce priveşte stabilitatea şi continuitatea în funcţionare, deoarece între acestea nu există rezervoare intermediare. Oprirea oricărei faze conduce aproape instantaneu la oprirea fazelor următoare.

— Nu numai fazele procesului, dar şi *SAE* de proces, înseriate în flux, sînt strict interdependente funcţional între ele. De altfel, unele faze sau instalaţii sînt constituite, în principal, sau chiar numai, din *SAE*, cum este faza de compresie. Oprirea oricărui *SAE* din amonte conduce automat, prin protecţiile şi automatizările de proces (blocajele tehnologice) la oprirea imediată şi în lanţ, cel puţin a unora dintre *SAE* din aval şi a fazelor în care sînt încadrate.

— Pe timpul opririi unei faze, în unele cazuri, ies din funcţiune automat şi una sau mai multe faze din amonte, iar dacă oprirea este de mai lungă durată se opresc voit fazele din amonte. Aceasta, deoarece, pe timpul opririi fazelor din aval, fazele din amonte ar eşapa semifabricatele lor în atmosferă şi astfel s-ar pierde cantităţi foarte mari de materie primă (gaz metan tehnologic), combustibili (gaz metan de combustie), energie electrică şi alţi purtători energetici (utilităţi), consumate în continuare de fazele din amonte rămase în funcţiune.

Astfel, dacă este oprită instalaţia *I3*, de la 2.1., sînt oprite şi *I4* şi *I5*, iar instalaţia *I2* eşapează gazul convertit (*GC*), în atmosferă (linie dublă întreruptă în fig. 3 şi 8).

— Pierderile şi eşapările menţionate la aliniatul precedent au loc şi pe timpul repornirii instalaţiilor din aval, pînă la reintrarea acestora în regimul normal de funcţionare (atingerea parametrilor normali de proces).

— Chiar dacă întreruperea în alimentarea cu materii prime, energie şi utilităţi a unei faze este de scurtă durată, repornirea ei şi a fazelor următoare necesită o durată de timp mult mai mare decît durata întreruperii în furnizarea materiilor prime, a energiei şi a utilităţilor respective.

— Consecinţele acestor întreruperi de scurtă durată în furnizarea energiei şi utilităţilor sînt cu atît mai grave economic (pierderile ce au loc sînt cu atît mai mari), cu cît ele se referă la fazele de la începutul procesului sau, simultan, la toate fazele, cum sînt cu preponderenţă întreruperile în furnizarea energiei electrice sau abaterile scurte de la parametrii de calitate ai acesteia — valoarea efectivă şi frecvenţa tensiunii de alimentare.

— Interdependența și intercondiționarea fenomenelor de stabilitate a procesului sînt și mai pregnant reflectate de faptul că o întrerupere de proces tehnologic chimic poate fi cauzată chiar și numai de abaterile în afara valorilor prescrise ale parametrilor procesului (debite și presiuni de gaze tehnologice), cauzate uneori de abaterile de la valorile prescrise ale unor parametri (debite și presiuni de apă de alimentare sau răcire etc.), de utilități. Aceste din urmă abateri pot fi cauzate de abaterile de la valorile admise ale valorii și frecvenței tensiunii de alimentare, soldate, de exemplu, cu ieșirea din sincronism și, deci, oprirea unor *SAE* cu *MS* de la gospodăria de alimentare cu apă. Primele abateri pot fi cauzate pur și simplu de micșorarea turațiilor unora din *SAE* cu *MAS* intercondiționate tehnologic între ele. Deci, unele *PTRCF*, cum sînt de pildă în industria de îngrășăminte chimice, sînt și foarte sensibile în funcționare la abateri ale valorilor parametrilor de proces, unele provocate chiar de perturbații de scurtă durată în funcționarea *SAE* componente, dar și de alte cauze (cum ar fi: spargerile de garnituri etc.).

Fiind încadrate în procese și intercondiționate între ele și cu fazele procesului, prin interblocajele de proces, SAE cu motoare de c.a. trifazate prezintă și ele aceleași sensibilități ca și *PTRCF* din care fac parte și invers.

Determinarea sensibilităților, respectiv a rezervelor de stabilitate de funcționare ale *SAE* de proces din *PTRCF*, la goluri, variații și microîntreruperi de tensiune de alimentare, va fi prezentată în partea a doua a articolului.

Bibliografie

1. IJAC., G., CEPOIU, G. și MUNCACIU, V. „Posibilități de îmbunătățire a stabilității de funcționare la unele procese tehnologice continue sensibile la perturbații de scurtă durată ale tensiunii de alimentare (I)", Al IX-lea simpozion „Siguranța în funcționare", Iași, 1988
2. IJAC, G. „Stadiul actual al acționărilor electrice din industria îngrășămintelor chimice", Institutul Polit.hnic — Iași, 1980.
3. IJAC, G. „Considerațiuni privind stabilitatea în funcționare a acționărilor electrice din industria îngrășămintelor chimice, Institutul Politehnic — Iași, 1980.
4. TÎRU, G., ISĂILĂ, I. și PANY, V. „Cartea operatorului din industria amoniacului", Ed. Tehnică, București, 1981.
5. * * * „Analiza gradului de siguranță în alimentarea cu energie electrică, termică și alte utilități a platformei chimice, Tg. Mureș", 1976 (date nepublicate).
6. PANY, V., COMAN, A., JELEZNIAC, O. și VARGA, I. „Cartea operatorului din industria îngrășămintelor azotoase", Ed. Tehnică, București, 1981.
7. MIHĂILEANU, C. și POTLOG, D. M. „Goluri de tensiune în sisteme electroenergetice. Efecte asupra consumatorilor", Ed. Tehnică, București, 1979.

Intrat în redacție: 22. III. 1989

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNEI DISPERSII APOASE DIN COPOLIMERI ACRILOSTIRENICI

Brevet nr. 96857

Conform procedeului descris, se supune copolimerizării, în 64—66,11 p gr. apă, un amestec de monomeri constituit din 8—18 p. gr. stiren, 15—25 p. gr. cel puțin un acrilat de alchil C_3—C_4, 0,5—1 p. gr. acid acrilic, în prezența a 0,2—0,7 p. gr. persulfat de potasiu sau persulfat de amoniu.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— obținerea unei dispersii stabile fără a utiliza agenți tensioactivi;

— obținerea unor pelicule cu rezistență sporită la apă.

Cerere de brevet nr. 125899
Data înregistrării: 17.12.86
Data publicării: 26.04.89
Int. Cl.[4]: C08F212/08; C08F220/06
Titular: Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorosive Lacuri și Vopsele, București.

PROCEDEU PENTRU STABILIZAREA UNUI FUNGICID PE BAZĂ DE TIOCARBAMAȚI

Brevet nr. 97233

Invenția prezintă o perfecționare a invenției principale nr. 67023 și se referă la stabilizarea unui fungicid tiocarbamic complex, constituit din 2 p. gr. dimetiltiocarbamat de zinc, 3 p. gr. tetrametiltiuramdisulfură, 3 p. gr. etilenbisditiocarbamat de zinc și 2 p. gr. polisulfură de polietilentiuran, respectiv 50% ditiocarmabați. În scopul stabilizării chimice în timp a produsului se utilizează 1—3% paraformaldehidă față de cantitatea totală de fungicid.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul determinării unei stabilități chimice superioare în timp a produsului fungicid.

Cerere de brevet nr. 128514
Data înregistrării: 08.06.87
Data publicării: 10.07.89
Int. Cl.[4]: C07C155/04; A01N9/02
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide, București
Titular: Combinatul Petrochimic — Borzești, municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej, județul Bacău

RADU Z. TUDOSE, FĂNICĂ R. MUSTAȚĂ

Curgerea în filme subțiri a soluțiilor concentrate de polietilenoxid 4000

I. Zona de intrare

La curgerea în filme subțiri a soluțiilor concentrate de polietilenoxid 4000 se pot observa următoarele zone de curgere:

a) zona de curgere netedă (zona de intrare), care apare la partea superioară a suprafeței de curgere, prezentînd o „umflătură" imediat ce lichidul iese de sub fanta distribuitorului de lichid.

b) zona de curgere cu valuri periodice, cînd pe suprafața filmului apar valuri generate în aceleași puncte;

c) zona de tranziție, în care valurile degenerează și se transformă în picături de mărimi diferite care se deplasează, cu viteze diferite, pe suprafața unui substrat de lichid;

d) zona de curgere cu valuri stabilizate, caracterizată printr-o distribuție îngustă a dimensiunilor și a vitezei picăturilor, amplitudinea lor rămînînd constantă în lungul suprafeței de curgere.

Existența acestor zone confirmă datele din literatură [1, 2]. Aceste zone pot coexista, în totalitate sau numai parțial în funcție de valoarea numărului Reynolds, pentru film și lungimea frontierei solide peste care are loc curgerea.

Lungimea zonei de intrare sau zona de curgere netedă se întinde, de la fanta distribuitorului, pînă la locul de apariție a primului val. Mărimea ei depinde de debit, de temperatură și de tipul de comportare reologică a fluidului. Pentru soluțiile apoase de polietilenoxid 4000 cu concentrațiile de 26%, 46% și 56% (procente masice) se constată că lungimea de intrare (măsurată vizual și fotografic) scade cu creșterea numărului Reynolds pînă la valori ale acestuia, de aproximativ 300, după care urmează o creștere.

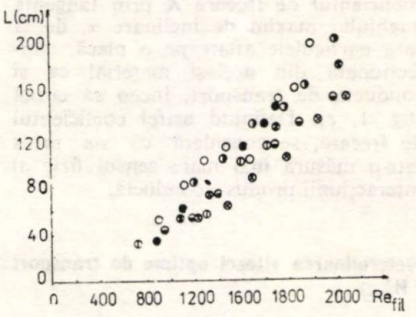


Fig. 1. Variația lungimii de intrare de Re_{FILM} pentru soluția de polietilenoxid 4000:

c = 26% la T_{INT} = 26°C și Re_{INT} = 0 (0), T_{INT} = 45°C și Re_{INT} = 9 000 (0), T_{INT} = = 50°C și Re_{INT} = 10 000 (0), T_{INT} = 60°C și Re_{INT} = 11 000 (0), T_{INT} = 45°C și Re_{INT} = = 15 000 (0), T_{INT} = 50°C și R_{INT} = 14 500 (0), T_{INT} = 60°C și Re_{INT} = 17 000 (0).

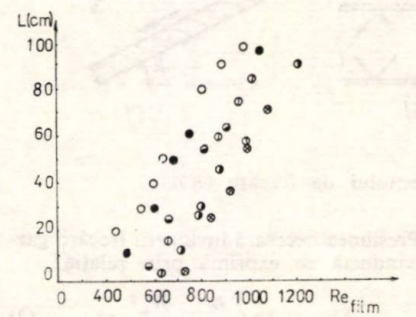


Fig. 2. Variația lungimii de intrare funcție de Re_{FILM} pentru soluția de polietilenoxid 4000:

c = 46% la T_{INT} = 26°C și Re_{INT} = 0 (0), T_{INT} = 45°C și Re_{INT} = 9 000 (0), T_{INT} = = 50°C și Re_{INT} = 10 000 (0) T_{INT} = 45°C și Re_{INT} = 15 500 (0), T_{INT} = 50°C și Re_{INT} = = 15 100 (0), T_{INT} = 60°C și Re_{INT} = 15000 (0).

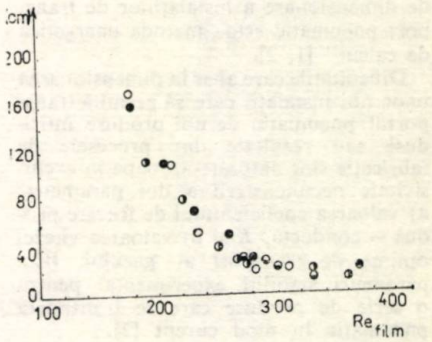


Fig. 3. Variația lungimii de intrare în funcție de Re_{FILM} pentru soluția de polietilenoxid 4000:

c = 56% la T_{INT} = 26°C și Re_{INT} = 0 (0), T_{INT} = 40°C și Re_{INT} = 6 500 (0), T_{INT} = = 50°C și Re_{INT} = 15 700 (0) T_{INT} = 50°C și Re_{INT} = 20 500 (0).

Cu creșterea temperaturii, are loc scăderea consistenței, urmată de creșterea numărului Reynolds, existînd aceeași tendință de scădere a lungimii de intrare, la valori ale numărului Reynolds, de pînă la 300, și apoi, aceeași tendință de creștere pentru valori mai mari de 300.

Concluzii

La curgerea în filme subțiri a soluțiilor concentrate de polietilenoxid, se întîlnesc patru zone de curgere care pot coexista în totalitate sau nu, în funcție de regimul de curgere și de temperatura fluidului. Lungimea de intrare scade cu creșterea numărului Reynolds, de pînă la 300, apoi crește odată cu creșterea acestuia. Creșterea temperaturii duce la scăderea lungimii de intrare, păstrîndu-se aceleași tendințe pentru creșterea numărului Reynolds.

Bibliografie

1. TUDOSE, R. Z., și NĂFORNIȚA, C., Rev. Roum. Chim., **25**, 1980, p. 135.
2. VITAN, F., Studiul curgerii lichidelor în filme subțiri — teză de doctorat, Iași, 1985.

Intrat în redacție: 22.XII.1988

Prof. dr. doc. ing. RADU Z TUDOSE, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. FĂNICĂ R. MUSTAȚĂ, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

MIHAI SARAMET, CORNELIA IONESCU, GHEORGHE POPA

Stabilirea vitezei minime și optime a gazului, pentru instalații de transport pneumatic funcționînd în fază diluată

Problemele ridicate de transportul produselor pulverulente și granulare în vrac, din cadrul proceselor de lucru automatizate întîlnite pe platformele industriale, au deschis un larg cîmp de aplicabilitate instalațiilor de transport pneumatic.

Una dintre cele mai utilizate metode de dimensionare a instalațiilor de transport pneumatic este „metoda energetică de calcul" [1, 2].

Dificultățile care apar în dimensionarea unor noi instalații care să permită transportul pneumatic de noi produse introduse sau rezultate din procesele de fabricație sînt datorate aproape în exclusivitate necunoașterii a doi parametri: a) valoarea coeficientului de frecare produs — conductă, K și b) valoarea vitezei optime de transport al gazului, W_{go}, parametri stabiliți experimental pentru o serie de produse care se transportă pneumatic în mod curent [2].

Determinarea coeficientului de frecare produs—conductă *(K)*

Coeficientul de frecare se definește [1] ca tangenta „unghiului de taluz natural". Cu alte cuvinte, coeficientul de frecare (K) reprezintă tangenta unghiului solid (θ) format de produsul aflat în vrac cu suprafața unei plăci orizontale, confecționată din același material (OL, PVC etc.) ca și conducta de transport (fig. 1, *a*).

Cum unghiul de taluz natural (θ) caracterizează mai mult frecarea dintre particulele de produs, se poate trage concluzia că și coeficientul de frecare (K) va avea aceeași semnificație fizică.

Ce se întîmplă, însă, în timpul transportului unui produs „în suspensie" (fig. 1,*b*)? Datorită vitezei mari a gazului de transport, particulele de produs execută salturi succesive, lovindu-se de pereții conductei; cum însă, distanțele dintre particulele solide sînt relativ mari, importantă nu este frecarea dintre acestea, ci frecarea dintre produs și pereții conductei (frecare ce are loc la impactul particulă—conductă).

În această situație, coeficientul de frecare, definit ca tangenta unghiului de taluz natural, își pierde, dacă nu în totalitate, cel puțin parțial, semnificația fizică și, ca dovadă, acesta este stabilit experimental pentru fiecare produs în parte [2].

Din observațiile și verificările efectuate de autori în instalațiile existente, s-a ajuns la concluzia că se poate defini coeficientul de frecare K prin tangenta unghiului maxim de înclinare α, de la care particulele aflate pe o placă, confecționată din același material ca și conducta de transport, încep să curgă (fig. 1, *c*). Definind astfel coeficientul de frecare, se consideră că s-a prins într-o măsură mai mare sensul fizic al interacțiunii produs—conductă.

Determinarea vitezei optime de transport *(W_{go})*

Fie o conductă orizontală, în care se introduce un produs într-un curent de gaz, căruia dorim să-i stabilim viteza optimă de transport, W_{go}.

Pentru ca produsul să fie transportat de la un capăt la celălalt al conductei, trebuie ca frecarea gaz-produs-conductă să fie învinsă de diferența de presiune a gazului, conform relației:

$$\Delta p_1 = \Delta p_{g1} + \Delta p_{p1} \qquad (1)$$

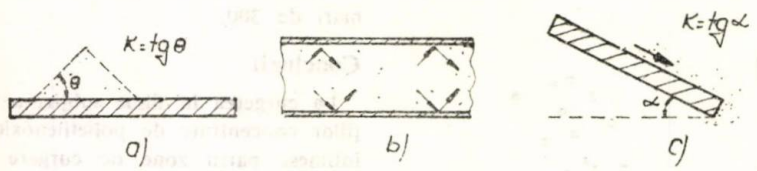


Fig. 1. Semnificația coeficientului de frecare (K).

Presiunea necesară învingerii frecării gaz-conductă se exprimă prin relația:

$$\Delta p_{g1} = \lambda g \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{W_g^2}{2} \rho g, \qquad (2)$$

în care:

$$\lambda g = \frac{0{,}184}{Re^{0,2}} \quad \text{și} \quad Re = \frac{Wg \cdot D}{\nu g} \qquad (3)$$

Introducînd relațiile (3) în relația (2) rezultă:

$$\Delta p_{g1} = 0{,}092 \ \nu_g^{0,2} \frac{L}{D} \rho g \ W_g^{1,8} \qquad (4)$$

Pentru stabilirea presiunii necesare învingerii frecării produs-conductă se aplică relațiile [1, 2]:

$$\Delta_{p1} = \frac{E_1}{Q_g} = \frac{G.L.K}{Q_g} = \frac{4.G.L.K.}{\pi D^2 W_g}, \qquad (5)$$

în care:

$$Q_g = \frac{\pi D^2}{4} \cdot W_g \qquad (6)$$

Deci, în conformitate cu relația (1), presiunea necesară învingerii frecării gaz—produs—conductă va fi:

$$\Delta p_1 = 0{,}092 \nu_g^{0,2} \cdot \frac{L}{D} \cdot \rho g \cdot W_g^{1,8} + \frac{4 \ G \ L \ K,}{\pi \ D^2 W_g}, \qquad (7)$$

Ținînd seama de relația Barth [3]:

$$K \geq \frac{W_p}{W_g}, \qquad (8)$$

rezultă:

$$\Delta_{p1} = 0{,}092 \ \nu_g^{0,2} \frac{L}{D} \cdot \rho_g \cdot W_g^{1,8} + \frac{4.G.L.Wg}{\pi D^2 \ W_g^2} \qquad (9)$$

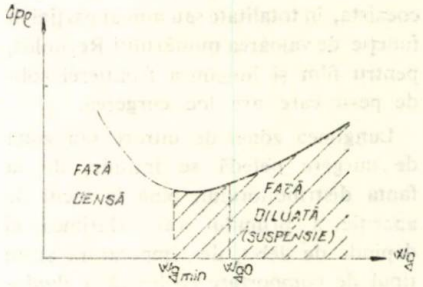


Fig. 2. Definirea vitezei minime (W_{gmin}) și a vitezei optime(W_{go}) de transport. Stabilirea vitezei optime a gazului, pentru instalații de transport pneumatic funcționînd în fază diluată.

Pe un grafic, avînd în abscisă viteza gazului (W_g) și în ordonată diferența de presiune (Δ_{p1}), din relația (5) se obține curba reprezentată în figura 2.

Din figura 2, se observă că, prin micșorarea treptată a vitezei gazului, diferența de presiune scade, pînă în momentul în care se produce o creștere bruscă, semn că produsul a început să se depună în conductă. Cu toată această depunere,

Ing. MIHAI SARAMET și dr. ing. GHEORGHE POPA, Universitatea din Iași. Secția de Inginerie Geologică și Geofizică.
Ing. CORNELIA IONESCU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie și Chimia Textilelor.

transportul produsului continuă, dar pierderile de sarcină cresc rapid atunci cînd viteza gazului din conductă continuă să scadă.

De aici se poate deduce că există două tipuri de fenomene ce pot apărea în timpul transportului pneumatic: unul înrudit cu mecanica fluidelor, numit „fază diluată", iar celălalt fără apartenență clasică, numit „faza densă". Domeniul transportului în faza diluată (în suspensie) este separat de domeniul transportului în faza densă prin valoarea vitezei minime a gazului ($W_{g\min}$), pentru care produsul nu se depune în conductă.

Cu alte cuvinte, viteza minimă de transport ($W_{g\min}$) corespunde vitezei gazului (W_g), la care diferența de presiune (Δp_1) înregistrează o valoare minimă. Impunînd această condiție diferenței de presiune (Δp_1):

$$\frac{d(\Delta p_1)}{d W_g} = 0, \qquad (10)$$

din relația (9) rezultă:

$$W_{g\,min} = 2{,}05 \left(\frac{G \cdot W_p}{\nu_g^{0,2}\, \rho_g \cdot D^{0,8}} \right)^{1/3{,}8} \qquad (11)$$

Înlocuind în relația (11) valorile viscozității și densității gazului aflat în condiții atmosferice, relația (11) se simplifică astfel:

$$W_{g\min} \cong 3 \left(\frac{G \cdot W_g}{D^{0,8}} \right)^{0,263} \qquad (12)$$

Pe baza experiențelor efectuate de B a r t h [3], asupra constantei de înfundare și de transport a conductelor, s-a ajuns la concluzia că între viteza minimă și viteza optimă de transport există relația:

$$W_{go} \cong 4\, W_{g\min}, \qquad (13)$$

sau:

$$W_{go} \cong 12 \left(\frac{G \cdot W_g}{D^{0,8}} \right)^{0,263} \qquad (14)$$

Exemplu de calcul

Să se stabilească viteza optimă a gazului, pentru o conductă din oțel inox cu diametrul interior de 80 mm ($D = 0{,}08$ m) prin care se transportă un debit masic de granule poliesterice de 2,5 t/h ($G = 0{,}694$ kg/s); viteza de plutire a granulelor poliesterice este $W_p = 6{,}5$ m/s.

Rezolvare:

Aplicînd relația (14), rezultă:

$$W_{go} = 12 \left(\frac{(0{,}694 \cdot 6{,}5}{0{,}08^{0,8}} \right)^{0,263} = 30 \text{ m/s}.$$

Concluzii

Stabilirea coeficientului de frecare produs-conductă (K) și a vitezei optime a gazului, pentru instalații de transport pneumatic funcționînd în fază diluată, permite o dimensionare rapidă a acestor instalații prin metoda energetică.

Notații:

D — diametrul conductei;
E_1 — energia necesară învingerii frecărilor produs-conductă;
G — debitul masic de produs ce se transportă;
K — coeficient de frecare produs-conductă;
L — lungimea conductei;
Δp_1 — diferența de presiune necesară învingerii frecării gaz-produs-conductă;
Δpg_1 — diferența de presiune necesară învingerii frecării gaz-conductă;
Δp_1 — diferența de presiune necesară învingerii frecării produs-conductă;
Re — numărul Reynolds;
ρg — densitatea gazului;
Qg — debitul de gaz;
θ — unghiul de taluz natural al produsului;
W_p — viteza de plutire a granulei de produs;
W_g — viteza gazului;
W_{go} — viteza gazului, optimă de transport;
$W_{g\min}$ — viteza gazului minimă de transport;
K_g — coeficientul de frecare gaz—conductă.

Bibliografie

1. FISCHER, J. „Practical pneumatic conveyer design", John N. Mecs, Sprout, Waldron, Co., Inc., Reprinted from the June 2, 1958, issue of Chemical Engineering.
2. FACOETTI, E. și SCOLA, U., „Transporto pneumatico e dosaggio industriale". Edizioni Tecniche, Milano, 1977.
3. BULAT, A. „Instalații de transport pneumatic", Ed. Tehnică, București, 1962.

Intrat în redacție: 26.II.1988

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI ADEZIV ACRILOVINILIC

Brevet nr. 96759

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui adeziv acrilovinilic în soluție, utilizat la producerea benzilor adezive neumectabile pe suport de hîrtie.

Conform procedeului descris, se supune reacției de copolimerizare semicontinuă în soluție de alcool etilic, un amestec de monomeri constituit din 20—35% acid acrilic sau metacrilic și 80—65% acetat de vinil și/sau acrilat de etil sau butil și/sau acrilonitril, după care urmează neutralizarea parțială sau totală a acidului din copolimer cu NaOH și recuperarea alcoolului etilic.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se obține un adeziv acrilovinilic cu caracteristici reproductibile;

— polimerul are o viscozitate absolută la 70°C de 3 000—7 000 cP, corespunzătoare pentru aplicare;

— filmul de polimer are o solubilitate în apă de 40—60% după 15 min ceea ce face ca banda adezivă realizată să aibă o capacitate de reumectare corespunzătoare scopului.

Cerere de brevet nr. 125790
Data înregistrării: 11.12.86
Data publicării: 18.03.89
Int. Cl[4]: C09J3/14; C08F220/06

Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice Mediaș, Județul Sibiu
Titular: Întreprinderea Chimică, Rîșnov, Județul Brașov

PROCEDEU DE OBȚINERE A CLORHIDRATULUI ACIDULUI 6-AMINOHEXANOIC

Brevet nr. 96549

Invenția se referă la un procedeu de obținere a clorhidratului acidului 6-aminohexanoic intermediar în sinteza de medicamente.

Conform procedeului descris, acidul 6-aminohexanoic se obține prin hidroliza ε-caprolactamei cu soluții apoase de HCl. Hidroliza se efectuează la un raport molar ε-caprolactamă/HCl de 1:1,05—1,5 la o concentrație a ε-caprolactamei de 10—50%, la temperaturi între 90—105°C, timp de 2—6 h iar produsul se izolează prin distilarea azeotropă a apei cu benzen sau toluen, urmată de filtrare și uscare.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul realizării unor conversii și randamente apoase cantitative în clorhidrat de acid 6-aminohexanoic produs stabil, de bună puritate, printr-o tehnologie ușor accesibilă industrial.

Cerere de brevet nr. 126264
Data înregistrării: 29.12.86
Data publicării: 15.03.89
Int. Cl[4]: C07C99/06; C07C101/04

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Întreprinderea de Medicamente, București

noutăţi pe meridiane

• conjunctură economică • tehnico-ştiinţifice

Perspectivele energiei în Europa de vest, pînă în anul 2010

Pînă în anul 2010, se prevede ca preţul ţiţeiului să crească continuu. Ritmul cel mai înalt de creştere se prevede pentru a doua jumătate a anilor '90. Totuşi, preţul energiei, în general, în Europa de vest va creşte mai puţin decît cel din America. Preţul energiei în Europa de vest va fi, totodată, scăzut în comparaţie cu nivelul dinaintea anului 1986. În aceste condiţii, participarea energiei în economia europeană, care a scăzut substanţial în trecut, se aşteaptă să scadă în continuare.

Calculat în cantitate de energie primară consumată pe unitatea de PNB, participarea energiei se prevede să stagneze în 1989–1990, însă să scadă cu aproximativ 1% pe an în prima jumătate a anilor '90 şi cu 1,7% pe an în următorii 15 ani.

PNB se prevede să crească cu 2,6% pe an pînă în 1995 şi cu 0,9% în următorii 15 ani, respectiv, pînă în anul 2010.

Păcură. Sectorul energetic va rămîne principala piaţă pentru păcură în pofida deplasării spre energia nucleară şi cărbune care au survenit în prima jumătate a deceniului actual. Se prevede, însă, ca cererea de păcură în sectorul energetic să scadă cu peste 40% pînă în anul 2005. Dezvoltarea prevăzută în comerţul internaţional va contribui la creşterea cererii pentru combustibil pentru cazane.

Această creştere va compensa declinul cererii pentru păcură şi reprezintă o supapă pentru pieţele păcurii, atît în ceea ce priveşte cantitatea cît şi calitatea. Deci, cererea pentru combustibil pentru cazane va fi de cea mai mare importanţă pe pieţele combustibilului greu.

Combustibilul pentru avioanele cu reacţie reprezintă 5% din cererea netă de ţiţei în Europa de vest, în comparaţie cu 2% la începutul anilor '70. Perspectivele sînt de creştere în continuare a procentului.

Combustibilul pentru încălzire reprezintă 55% din cererea totală de motorină în Europa de vest şi combustibilul diesel, 45%. Deşi produsul este de fapt acelaşi, utilizările în diverse domenii sînt foarte diferite. Cererea pentru combustibilul de încălzire este stabilită să scadă, în timp ce cererea pentru combustibil diesel, se prevede să crească pe termen lung. *Motorina pentru încălzire* este în competiţie puternică cu gazele naturale. Gazele naturale sînt vîndute la preţuri competitive în comparaţie cu combustibilul pentru încălzire, care este aspru taxat în Europa de vest. În sectorul casnic şi în medie pentru Europa de vest, participarea taxelor la preţurile consumatorului este de aproximativ 40% pentru combustibilul pentru încălzire, în timp ce este de numai 12% pentru gazele naturale. În plus, fixarea preţurilor, extinderea reţelei de gaze naturale în zone noi pe termen lung, întăreşte competiţia între combustibilul pentru încălzire şi gazele naturale. De asemenea, necesarul de energie, în general, pentru încălzire se aşteaptă să crească moderat şi eficienţa energiei utilizate se îmbunătăţeşte. Se prevede ca cererea de combustibil pentru încălzire să crească cu aproximativ 10% în următorii 4–5 ani, însă, după aceea, va scădea cu 25% pînă în anul 2005.

Combustibilul diesel este consumat în cea mai mare parte pentru transportul rutier în Europa de vest (82%). Cererea în acest domeniu (drumuri internaţionale, naţionale, navigaţie, căi ferate), se prevede să rămînă aproximativ stabilă. Perspectivele cererii de combustibil diesel pentru transportul rutier sînt mult controversate.

În prezent, aproximativ 24% din combustibilul diesel pentru transportul rutier se consumă pentru autobuzele pentru călători, furgonete şi camioane. Cifrele variază considerabil după ţară, de la mai puţin de 4%, în Elveţia, la peste 36%, în R. F. Germania.

În 1980, participarea consumului de combustibil diesel pe maşină, în cadrul cererii totale de combustibil diesel pentru maşini, în Europa de vest, a fost de 12%. Contribuţia autobuzelor de călători la cererea totală de combustibil diesel a fost, deci, dublă din 1980. Cererea de combustibil diesel pentru toate tipurile de vehicule va creşte cu aproximativ 1% pe an pînă în anul 2005, în timp ce cererea de benzină utilizată, în acest scop, se prevede să crească cu 1,5–2% pe an pînă la mijlocul anilor '90 şi cu mai puţin de 1% pînă în 2005.

Cererea de acesteia se prevede să crească, pînă la mijlocul anilor '90, din cauza necesarului mare pentru produsele petrochimice de bază. Pe termen lung, se prevede ca cererea de nafta ca materie primă de la instalaţia de reformare din rafinărie, să crească.

Piaţa închisă de nafta rezultată, ar putea să exercite presiuni asupra preţului acesteia şi, astfel, să se mărească competitivitatea cu gazul natural ca materie primă de la instalaţia de reformare cu abur. Competiţia se prevede să fie, în plus, agravată de micşorarea cererii pentru produsele petrochimice de bază, pe termen lung.

Deci, se prevede ca cererea de nafta să scadă sau, în cel mai bun caz, să stagneze după 1995.

În timp ce contribuţia combustibilului uşor la necesarul total de energie în Europa de vest se prevede să scadă treptat, structura cererii sale va întîmpina substanţiale schimbări. Cererea de combustibil pentru transport va fi mai mare faţă de cea pentru alte tipuri de combustibil. Întrucît, în 1987, combustibilul pentru transport a însumat mai puţin de 45% din cererea totală de fracţii petroliere, se prevede să ajungă la aproximativ 53% în anul 2000 şi 58% în 2010. Această tendinţă se reflectă în structura cererii de fracţii petroliere: participarea fracţiilor uşoare, în primul rînd benzina, se aşteaptă să crească, în timp ce participarea păcurii va pierde aproximativ 7%. Creşterea consecventă a cererii de combustibil diesel şi combustibil pentru avioane din distilate medii este atenuată prin micşorarea cererii pentru combustibilul pentru încălzire. În tabelul 1 se prezintă evoluţia şi perspectivele cererii de fracţii petroliere, în Europa de vest, pînă în anul 2010.

Tabelul 1

(participarea, %)

Produsele	1985	1987	1990	1995	2000	2010
LPG, nafta, benzină	28,4	29,6	29,9	31,0	32,1	33,6
Combustibil pentru avioane, petrol lampant, motorină	41,1	41,0	41,3	42,5	42,6	42,2
Păcură	20,7	19,2	18,4	15,9	14,4	12,5
Altele	9,8	10,2	10,4	10,6	10,9	11,7
Total	100	100	100	100	100	100

„Altele" include: gaz de rafinărie, produse neenergetice şi cocs de petrol

Îmbunătățirea calității produselor în rafinării. Instalațiile de îmbunătățire a calității produselor din rafinării, care sînt în prezent în construcție în Europa de vest, nu vor constitui un motiv suficient de puternic pentru a menține balanța actuală pe piața produselor rafinate, astfel că diferența de prețuri între produsele finale ușoare și grele per baril vor crește, între 1990—1995.
În acest timp, diferența dintre prețul produselor ușoare/grele și nivelul prețului țițeiului va fi, de așa natură, încît vor fi lansate proiecte de îmbunătățire a calității. Se estimează că pînă în anul 2005 va fi necesară o capacitate de îmbunătățire a calității produselor (de cel puțin 22 mrd.t pentru produse reziduale și 28 mrd.t pentru produse distilate), în Europa de vest, alături de capacitățile în construcție în prezent. Ca rezultat al acestor investiții, diferența între prețurile produselor ușoare și grele va fi mică.
În tabelul 2, se prezintă perspectivele prețurilor produselor petroliere în Europa de vest.

Tabelul 2

Produsul	1988	1990	1995	2000	2010
Benzină	1,56	1,47	1,44	1,41	1,35
Combustibil diesel	1,42	1,34	1,36	1,36	1,33
Combustibil pentru încălzire	1,27	1,23	1,23	1,27	1,19
Păcură	0,75	0,71	0,67	0,74	0,75

Raportul prețului: poartă rafinărie față de prețul țițeiului

Modernizările vor ține seamă și de scăderea conținutului de sulf din țiței, conținut care se regăsește după prelucrare și în combustibilul greu. În prezent, conținutul de sulf în combustibilul greu este deja limitat la 1% în jumătate din țările din Europa de vest. Aceste restricții se prevăd să fie adoptate și la jumătatea cealaltă de țări, în anii ce urmează, în special, în ceea ce privește păcura utilizată în industriile mici unde echipamentele de desulfurare a gazului de fum nu există.
În Europa de vest, utilizarea păcurii cu conținut înalt de sulf va fi interzisă. Vor fi construite instalații de combustie mari înzestrate cu echipament de desulfurizare a gazului de fum și cu rezervoare marine internaționale.

Hydrocarbon, Processing, International, Edition, aug. 1989, p. 21.

L.P.

Situația uraniului pe plan mondial

Uranium Institute, Londra, apreciază că cererea de energie electrică va crește considerabil. În prezent, 82% din energia electrică pe plan mondial este utilizată de 25% din populație: aproximativ 60% din populația de pe plan mondial nu utilizează energie electrică. Energia nucleară generează, în prezent, aproximativ 17% din energia electrică, cărbunele generează aproximativ 37%, hidroenergia 23%, țițeiul 12% și gazele 10%. Acest procentaj se prevede să fie modificat. Hidroenergia va stagna, iar participarea cărbunelui și a energiei nucleare va crește. Energia electrică generată de energia nucleară rămîne, în multe țări, din punct de vedere economic, atractivă în comparație cu electricitatea generată în centralele cu combustibil fosil. Problema aprovizionării cu uraniu pentru reactoarele nucleare viitoare este foarte importantă. La 1 ian. 1988, rezervele cunoscute de uraniu, în țările capitaliste, au fost de 1 555 000 t recuperabile la un cost de 80$/kg uraniu, sau mai puțin. Aceasta este categoria de rezerve care, acum, prezintă interes.
În plus, rezerve de 680 000 t uraniu sînt recuperabile între 80$ și 130$ /kg uraniu. Această categorie poate să devină interesantă în viitorul apropiat. Aproximativ 30% din rezervele de uraniu (recuperabile la mai puțin de 80$ /kg uraniu) se află în Australia, aproximativ 16% în Africa de Sud, circa 11% în Nigeria; aproximativ 10% în Brazilia și, respectiv, Canada și aproximativ 8% se află în S.U.A.
Cererea actuală de uraniu, în țările capitaliste, este de aproximativ 40 000 t/an. Se prevede ca aceasta să ajungă la 47 000 t/an în 1995 și 52 000 t în anul 2000.
Cheltuielile pentru explorarea uraniului se prevăd să scadă la aproximativ 120 mil.$ /an. După 1995, se apreciază ca explorările să se intensifice și vor fi descoperite mai multe resurse la preț scăzut, pentru a satisface cererea după anul 2000.
De asemenea, dezvoltările tehnologice vor contribui la reducerea consumului de uraniu.

Ambio, **18**, nr. 2, 1989, p. 137

L.P.

Perspectivele negrului de fum în S.U.A.

Gradul înalt de utilizare a capacităților și intrarea, printre producători, a firmei Degussa Corp. au contribuit în S.U.A, la stabilitatea pieței de negru de fum. Astfel, gradul de utilizare a capacităților a ajuns la 90%, față de 75% cu doi ani în urmă, iar vînzările au crescut, în aceeași perioadă, de la 2,85 mrd. libre, la 2,9 mrd. libre. Firma Cabot Corp., producătorul cel mai mare de negru de fum pe plan mondial, a cheltuit 115 mil.$ în anul 1988 pentru perfecționarea instalațiilor sale din S.U.A. în care se include modernizarea sau adăugarea echipamentului de control al procesului, capacitatea de depozitare și pentru rețele de distribuție. Această firmă a pus în funcțiune o instalație nouă cu o capacitate de 60 mil. libre în septembrie 1988 la Port Jerôme în Franța, va pune în funcțiune o instalație de specialități în Japonia și are un proiect de colaborare în China.
Firma Degussa AG a anunțat planul de extindere a capacității în instalația sa de specialități din negru de fum de la Kalscheuren, — R. F. Germania. La mijlocul anului 1990, instalația se apreciază să aibă o capacitate de 20 mil. lb/an.
În Statele Unite, firma Degussa și-a început activitatea ca producător în noiembrie 1988 cînd a preluat-o de la firma Ashland Chemical Company. Firma Degussa produce, în cea mai mare parte, specialități din negru de fum, fiind în competiție cu firmele Cabot și Columbian Chemicals Company. În comparație cu creșterea generală a vînzărilor, de aproximativ 3% pe an, specialitățile (exclusiv sectorul cauciucului), au prezentat o creștere de 5% pe an.
Piața specialităților a însumat aproximativ 8% în S.U.A. din piața totală a negrului de fum, cuprinzînd, în principal, sectorul vopselelor, cernelurilor și al materialelor plastice. Rezistența negrului de fum la ultraviolete îl face un important aditiv pentru foliile protectoare din agricultură, conductele din PVC și saci pentru gunoi. De asemenea, proprietatea acestui produs de a îndepărta electricitatea statică îi conferă posibilitatea de a fi utilizat drept aditiv în domeniul materialelor plastice utilizate pentru acoperirea cablurilor și în alte utilizări, ca de exemplu pentru cutii utilizate la transportul chips-urilor semi-conductoare pentru computere. Exporturile de negru de fum sînt, de asemenea, importante.
Cererea de negru de fum în afara țării, a firmelor Cabot și Degussa este planificată să crească, mai ales, în domeniul specialităților. În timp ce piața specialităților tinde să înregistreze creșterea cea mai mare, consumatorul tradițional de negru de fum, industria cauciucului a înregistrat o creștere neprevăzută în anul 1988.
Aceasta s-a datorat, de fapt, măririi vînzărilor de automobile în țară, în anul 1988. Asociația fabricanților de cauciuc a declarat că producția de anvelope de automobile în S.U.A. din ianuarie pînă în octombrie, a crescut cu 3,8%, la 183 mil. bucăți, față de aceeași perioadă din 1987. Piața anvelopelor reșapate a însumat aproximativ 71% din vînzările totale de anvelope pentru automobile, în creștere cu 2,8%, respectiv, 130 mil. bucăți; vînzările în sectorul echipamentului original au crescut cu 0,2%, respectiv, 45 mil. bucăți. Exportul de anvelope pentru automobile a crescut

cu 7,9 mil. bucăți, demonstrînd o creștere de 64,7%. Pe alte piețe, vînzările de anvelope pentru autocamioane și autobuze au crescut cu 3,4%, la 38 mil. bucăți.
Legat de aceste dezvoltări, vînzările de negru de fum, în domeniul anvelopelor, s-a extins. Firma Firestone a anunțat că va investi 1,5 mrd. $ în modernizări și pentru creșterea capacităților instalațiilor de negru de fum. Chiar dacă producția de automobile va scădea în 1989, vînzările de anvelope se vor menține la același nivel, datorită creșterii în sectorul anvelopelor reșapate.
Exportul de negru de fum în 1988 a crescut de asemenea foarte mult, de la 95,7 mil. lb. în primele 10 luni ale anului 1987, la 137, 4 mil. lb. în 1988, importul practic stagnînd, trecînd doar de la 175 la 180 mil. lb.

Tabelul 1

SITUAȚIA NEGRULUI DE FUM ÎN STATELE UNITE, (mil.lb/ian – oct.)

	1987	1988
Capacitatea	3 220	3 220
Producția	2 739	2 850
Importurile	175	180
Exporturile	96	145
Consumul aparent	2 818	2 885

Prețul negrului de fum a fost cotat la 21 cenți/lb pentru sortimentul „particule mari N 700" și ≈33 cenți/lb pentru „particule fine N 110".

Chemical Marketing Reporter, 235, nr. 1, 2, 1989, p. 3.

L.P.

Situația materialelor plastice, în țările capitaliste, în anul 1988

Europa de vest : Începînd cu anul 1985, consumul de materiale plastice de uz general și de tehnopolimeri, a înregistrat o creștere susținută. Dintre sortimente, polipropilena a înregistrat creșterea cea mai mare. Astfel, în 1988 creșterea a fost de 12,9% față de 1987, ocupînd, din acest punct de vedere, locul întîi printre principalele sortimente, depășind, astfel, polietilena de densitate înaltă care a înregistrat o creștere, în aceeași perioadă, de numai 10,6%, urmată fiind de polistiren, cu o creștere de 7,7%. Consumul de polietilenă de densitate mică (LDPE) și liniară (LLDPE) a înregistrat, împreună, o creștere moderată, de 4,1%, care se datorește de fapt dezvoltării pieței de filme LLDPE; consumul de polietilenă de densitate joasă, practic nu a crescut. Datorită presiunilor legate de protecția mediului înconjurător, policlorura de vinil a înregistrat o creștere de numai 6,6% față de 1987, dezvoltîndu-se în special piețele pentru țevi și profile.
Poliamidele au fost incluse în tehnopolimeri, înregistrînd o creștere de 7% urmate de materialele acrilice, cu 6,6%. În general, un ritm de creștere mare s-a înregistrat în sectorul materialelor plastice armate, datorită, în special, utilizărilor acestora în industria transporturilor (automobile și altele).

Japonia. Producția și consumul în Japonia au crescut foarte mult în 1988 față de 1987. Aceasta s-a datorat situației foarte bune a economiei, în general, și, în special, a industriei de construcții și a transportului care sînt mari consumatoare de materiale plastice.

Producția de etilenă, care în cea mai mare parte este utilizată în fabricarea materialelor plastice, a crescut de la 4,58 mil.t în 1987 la 5 mil.t în 1988. Acest record al producției reflectă tendința de scădere a importurilor de materiale plastice.

Tabelul 1

VÎNZĂRILE DE MATERIALE PLASTICE ÎN EUROPA DE VEST, (mii t)

Sortimentul	1987	1988
Polietilenă de densitate înaltă	2 312	2 556
Polietilenă de densitate joasă și liniară	4 765	4 958
Polipropilenă	2 610	2 947
Materiale plastice armate	941	1 047
Polistiren expandat	472	493
Polistiren	1 507	1 623
Policlorură de vinil	4 609	4 914
Poliuretani	1 264	1 314
Poliacrilice	180	191
A B S	452	465
Poliamidice	280	300

Dintre materialele termoplastice de uz general, polietilena de densitate joasă a înregistrat o creștere mare, de 14%, datorită, în special, dezvoltării cererii interne pentru filme pentru ambalaje și a dublării exportului pentru acest segment. Alte materiale termoplastice care au înregistrat un consum mare sînt: polipropilena, 9,6%, polistirenul, 8,5%, și polietilena de densitate înaltă, 6,35%.
Materialele plastice armate au înregistrat o creștere de 10,9% care se datorește, în cea mai mare parte, dezvoltării industriei de construcție.

De asemenea, tehnopolimerii au înregistrat o creștere importantă, astfel: copolimerii ABS, 5,9%, acrilicele, 5,3%, și poliamidicele, 4%. În anul 1987, vînzările de materiale plastice din Japonia au înregistrat o creștere de 9%. În 1988, creșterea a fost de numai 4% în special datorită micșorării cererii de rășini pentru care nu există în țară materii prime.

Tabelul 2

VÎNZĂRILE DE MATERIALE PLASTICE ÎN JAPONIA (mii t)

Sortimentul	1987	1988
Polietilenă de densitate înaltă	898	955
Polietilenă de densitate joasă	1 195	1 363
Polipropilenă	1 494	1 637
Polistiren	910	987
P V C	1 651	1 750
A B S	506	536
Poliacrilice	132	139
Rășini fenolice	330	331
Rășini ureice	483	458
Rășini melaminice	117	117
Poliesteri nesaturați	207	225
Poliesteri armați	332	357
Poliesteri termoplstici (inclusiv fibre)	1 044	1 062
Poliamidice	125	130

În *Statele Unite*, producția de materiale plastice de uz general se prevede să înregistreze o creștere mare. Astfel, între acest an și 1991 se prevede o creștere de 2,1 mil.t a producției de polietilene, 1 mil.t la polipropilenă, 775 000 t la policlorură de vinil și 500 000 t la polistiren. Creșterea producției la aceste patru materiale plastice va fi de 25%.

Tabelul 3

VÎNZĂRILE DE MATERIALE PLASTICE ÎN S.U.A.
(mii t)

Sortimentul	1987	1988
Polietilenă de densitate înaltă	3 710	3 51
Polietilenă de densitate joasă	4 373	4 489
Polipropilenă și copolimeri	3 058	3 323
Polistiren	2 211	2 335
Alte rășini stirenice (excl. ABS și SAN)	570	555
PVC și copolimeri	3 677	3 787
Alte rășini vinilice	415	436
Acrilonitril stirenice (SAN)	53	62
A B S	550	563
Acrilice	303	317
Alchidice	138	146
Celulozice	40	41
Fenolice	1 368	1 379
Ureice și melaminice	713	689
Poliesteri nesaturați	598	625
Epoxidice	190	214
Poliuretanice	1 287	1 322
Poliamidice	226	254
Poliacetali	55	58
Policarbonați	179	198
Poliesteri termoplastici	804	913
Polifenilenice	77	82
Elatomeri termoplastici	201	225
Altele	118	131
Total	24 914	25 893

Revista de Plasticos Modernos, nr. 398, 1989, p. 267.

L.P.

Recuperarea reziduurilor din fracțiunile grele de țiței și utilizarea acestora pentru obținerea cocsului superior din lignit

În anul 1985, s-a dezvoltat o combinație de procedee pentru înnobilarea reziduurilor de țiței greu și anume: procedeul HSC (High Conversion Soaker Cracking), procedeul ROSE (Residue Oil Supercritical Extraction), procedeul de desulfurare Schwedt (hidrorafinarea DESUS).

Cracarea termică a reziduurilor petroliere grele are loc, în procedeul HSC, la o temperatură situată între cea de reducere a viscozității și cea de cracare. Metalele grele se concentrează în asfaltenele condensate din reziduul HSC. Procedeul ROSE permite recuperarea selectivă a unui țiței fără conținut de asfalturi și sărac în metale (DAO). Produsele distilate HSC și ROSE-DAO, în amestec, se pot înnobila la o materie primă FCC în condițiile procedeului de hidrorafinare DESUS, la presiune medie.

Firma Toyo Engineering Corp., Japonia, a construit o instalație HSC cu capacitatea de 750 mii t/an, la VEB-PCK Schwedt. Instalația a intrat în funcțiune în septembrie 1988 și este cuplată cu o instalație de reducere a viscozității Shell. Produsele distilate din instalația HSC sînt înnobilate în instalația de hidrorafinare DESUS. Produsul distilat (360—500°C) constituie materia primă FCC. Gradul de conversie și capacitatea instalației HSC au fost stabilite, în așa fel, încît reziduul HSC să fie utilizat în termocentrala rafinăriei. Mărirea gradului de conversie și condiționarea reziduului HSC depind, în primul rînd, de utilizarea efectivă a reziduului HSC-ROSE. În instalația menționată, produsul HSC-ROSE provine din petrolul importat din U.R.S.S. și are următoarele caracteristici: conținut mare de asfalt, nichel, vanadiu, sulf și punct de topire înalt. Din această cauză, acest reziduu este un combustibil de cazane cu valoare redusă, care se arde în formă de pulbere. Firma VEB PCK Schwedt a dezvoltat un procedeu de utilizare a acestui reziduu ca agent de cocsificare pentru obținerea cocsului în bucăți din cărbune brun, huilă necoaptă, turbă și reziduuri biologice (rumeguș de lemn, scoarță de copac, reziduuri de la extragerea zahărului din trestie etc.).

Principala caracteristică a cocsului este rezistența mecanică. Cocsurile cu rezistență superioară se obțin în special din huilă care se coace. Acestea au prețuri mai ridicate decît cele din huilă obișnuită însă disponibilitatea huilei care se coace este redusă.

În 1976, firma Sumitomo Metal Industries a dezvoltat un procedeu propriu pentru substituirea parțială a cărbunilor de cocserie superiori cu huilă care nu se coace, la utilizarea gudroanelor de petrol printr-un procedeu de cracare termică. În R. D. Germană, cocsurile de înaltă temperatură din lignit se obțin, din 1952, în două instalații industriale cu capacitatea totală de 2,5 mil. t/an. Tehnologia cuprinde uscarea prealabilă a lignitului brut, cu un conținut de apă de aproximativ 60%, măcinarea, brichetarea și cocsificarea la temperatură înaltă prin procedeul continuu Rammler și Bilkenroth (procedeul BHT). Obținerea cocsurilor din lignit cu rezistență superioară impune o tehnologie specială, mai ales, în ceea ce privește presarea în brichete de piroliză cu rezistență mare, compacte. Ca agent de brichetare și cocsificare, se utilizează o leșie de sulfat, un produs rezidual din industria celulozei. Calitatea brichetei determină rezistența maximă a cocsului care se stabilește în funcție de condițiile de încălzire din procesul de cocsificare. Cocsul BHT obținut în R. D. Germană este indicat la arderea calcarului, obținerea carburii de calciu și pentru încălzire; nu este utilizat în furnale din cauza rezistenței scăzute.

Cercetările recente au ca scop obținerea cocsului BHT cu rezistență comparabilă cu cea a cocsului din huilă prin utilizarea gudronului HSC-ROSE în condiții adecvate de brichetare. Din cercetări a rezultat că numai reziduurile petroliere descompuse termic în întreaga fază de conversie a procedeului HSC înrăutățesc rezistența cocsului din lignit. S-a constatat, de asemenea, că gudroanele de petrol, care derivă din descompunerea termică și extracția ulterioară, sînt buni agenți de cocsificare pentru lignit.

În ceea ce privește calitatea gudroanelor ca agenți de cocsificare, există o interdependență între rezistența cocsului, gradul de cracare termică și gradul de extracție. În timp ce reziduurile HSC nu au efect ca agent de cocsificare a lignitului în întregul domeniu de conversie, reziduurile HSC extrase au efect pozitiv deja de la conversia HSC medie. Gudronul HSC-ROSE este un bun agent de cocsificare datorită următoarelor proprietăți:

1. Masă moleculară redusă și un conținut mare de fracțiuni solubile în chinolină, precum și structură aromatic-asfaltenică.
2. Gudronul are un punct de înmuiere mai mare de 100°C. Temperatura de curgere este mai joasă decît temperatura de cocsificare. Prin aceasta, procesul de uscare prealabilă a brichetelor nu este influențat negativ.
3. Chiar și la începutul plastifierii cărbunelui în procesul de gonflare, gudronul are o stabilitate termică suficientă.
4. Cantitatea de elemente volatile este redusă; gudronul formează un cocs solid care intră în interacțiune chimic și mecanic cu matricea de cărbune.

În instalațiile de laborator, s-au efectuat cercetări pentru mărirea rezistenței cocsului la includerea gudronului HSC-ROSE la cocsificarea următoarelor tipuri de cărbune: brun moale (RDG zona Niederlausitz), brun moale (R.D.G., zona Leipzig-Borna), dur (U.R.S.S. zona Kansk-Atskinsk) și a turbei din R.D.G. zona sudică.

Gudronul HSC-ROSE utilizat a fost obținut din reziduul secției de reducere a viscozității la 360°C+din petrolul U.R.S.S., la o conversie HSC de 30% și la un randament DAO de 50%. Materiile prime de cocsificare au fost măcinate și brichetate la parametrii următori: finețea granulelor, 0—0,2 μm, conținut de apă, 10—11%, temperatură, 80°C, presiune, 140 MPa, timp de presare, 15 s, aditivi (leșie de sulfit, 1%, în greutate, diametrul brichetelor, 50 mm, înălțimea brichetelor, 22 mm. Cocsificarea s-a efectuat în retortă de labo-

rator indirect încălzită, regimul de încălzire Vollmeier, temperatura, 1 000°C.
Lignitul de la Niederlausitz s-a constatat că este relativ sărac în sulf şi bitum, dar este bogat în xilit, şi are un mare volum de pori şi capilare interne. La includerea lianţilor de gudroane, acest cărbune este foarte indicat pentru cocsificare. Lignitul de la Leipzig este mai puţin indicat pentru cocsul de furnal, din cauza conţinutului mare de cenuşă şi sulf.
Lignitul moale cu conţinut redus de cenuşă şi sulf se poate înnobila pentru cocsul de furnal. Conţinutul optim de gudron HSC-ROSE este, pentru majoritatea tipurilor de lignit moale, de 10—16%.
O cantitate mai mare de gudroane produce gonflarea în timpul procesului de cocsificare şi, deci, duce la pierderea rezistenţei.
Lignitul dur de la Kansk-U.R.S.S. nu are bune proprietăţi de brichetare şi cocsificare. Măcinarea fină şi condiţiile de brichetare nu sînt economice pentru obţinerea cocsului. Din lignitul dur cu conţinut redus de cenuşă şi sulf, se poate obţine, însă, un cocs de furnal superior. În cazul turbei, din cauza conţinutului mic de componente termoplastice, a porozităţii naturale mari, a volumului poros care se formează suplimentar la cocsificare şi a conţinutului mare de componente volatile, cocsul obţinut are o rezistenţă medie. La includerea gudronului HSC-ROSE se poate obţine cocs pentru arderea în furnale.
Rezultatele obţinute în laborator cu cantităţi mici de gudron HSC-ROSE au fost aplicate într-un experiment demonstrativ la 1 tonă reziduuri provenite din instalaţia de reducere a viscozităţii (Visbreaker) de la Combinatul Petrochimic Schwedt. Experimentele HSC s-au efectuat în instalaţia experimentală Ohmuta a firmei TEC, iar conversia HSC este de 30%, corespunzător celei realizate în instalaţia industrială HSC din Schwedt. Asfaltul s-a îndepărtat în instalaţia tehnică Kerr Mc Gee (Oklahoma, S.U.A.).
Prin acest procedeu, s-au obţinut 200 kg gudron HSC-ROSE folosite pentru cocsificare. Pentru măcinare, brichetare şi cocsificare la temperatură înaltă, s-a folosit instalaţia experimentală de la Academia Minelor din Freiburg. Cu acest test s-au confirmat rezultatele obţinute experimental. Cocsul obţinut are o rezistenţă la presiune, cu 124%, şi o rezistenţă la frecare, cu 100% mai mare decît cocsul BHT, obţinut fără includerea gudronului HSC-ROSE.
Prin includerea gudronului HSC-ROSE în procedeul BHT pentru cocsificarea lignitului moale din zona Niederlausitz, rezultă: cantităţi mari de cocs BHT şi de produse fluide ca uleiuri uşoare şi medii şi păcură, cocs cu rezistenţă mare în bucăţi de dimensiuni mari care pot fi folosite în furnale. Estimările economice se bazează pe rezultatele obţinute la cocsificarea a 2 mil. t materie primă (cărbune brun cu 10% gudron HSC-ROSE), într-o instalaţie de cocsificare BHT. Reziduul HSC este considerat păcura grea. Produsul DAO a fost hidrorafinat şi, apoi, cracat într-o instalaţie FCC. Toate fracţiunile cu punctul de fierbere mai mare de 200°C sînt considerate păcură grea. Prin obţinerea concomitentă a carburanţilor şi a cocsului de furnal şi prin îmbunătăţirea cocsului, rezultă că, la prelucrarea a 2 mil. t/an lignit cu 10% gudron HSC-ROSE, se obţine un plus valoric de 19,5 mil.$/an. Acestui cîştig i se opun, însă, cheltuielile de investiţii de 54 mil. $ pentru construirea instalaţiei HSC-ROSE, depozitare, transport, măcinare şi amestecarea gudronului HSC-ROSE. Durata amortizării cheltuielilor de investiţii este de sub 3 ani.
Dacă se face un bilanţ complet al obţinerii produselor din reziduurile obţinute în vid din petrolul Soiuz-Export-Blend, în fazele tehnologice: Visbreaker-ROSE-BHT- cuptor de cocsificare, se obţin produse care se pot înnobila în proporţie de 90%, iar cocsul obţinut cu gudroane poate fi utilizat în furnale şi este superior cocsului din petrol. Cocsul astfel obţinut din lignit, prin cocsificarea BHT, are o calitate superioară.

Chemische Technik, **41**, nr. 4, 1989, p. 137.

L.P.

Depozitarea în siguranţă a produselor chimice

Procedeele de producţie sau de prelucrare a produselor chimice nu pot fi stabilite arbitrar din punct de vedere cantitativ, în unitatea de timp, iar cererea de produse finite oscilează frecvent. Depozitarea constituie un tampon între producţie, prelucrare şi vînzare.
Materialele depozitate pot fi în orice stare de agregare, respectiv gaze, lichide, solide. Multe substanţe chimice sînt periculoase şi pot avea efecte nocive. Principalele caracteristici de periclitate sînt: pericolul de explozie, inflamabilitatea, periclitarea sănătăţii.
Un număr mare de substanţe reprezintă un pericol pentru floră şi faună.
Depozitele reprezintă un potenţial uriaş de pericole. Pericolele apar din cauza defecţiunilor tehnice şi a greşelilor comise de oameni, de exemplu la depozitarea sau scoaterea materialelor din depozit, la umplere sau la golire, la prelevarea probelor, la curăţirea şi întreţinerea dispozitivelor tehnice. Substanţele degajate în accidente contaminează aerul, apa şi solul.
Depozitele pentru materialele periculoase trebuie prevăzute cu spaţii de captare şi instalaţii de degazare şi trebuie luate măsuri organizatorice de protecţie. Într-un incendiu se degajă, atît produse de ardere şi de descompunere, cît şi produse depozitate.
Apa folosită la stingere, contaminîndu-se, trebuie captată şi purificată. Ca măsură de protecţie, este necesară separarea materialelor inflamabile de celelalte materiale periculoase ca şi eliminarea surselor de aprindere. În cazul unei explozii, care produce, de regulă, şi incendii, se impune, de asemenea, îndepărtarea surselor de aprindere.
La fel ca instalaţiile chimice, depozitele necesită concepte de siguranţă care cuprind:
a) reducerea potenţialului de periclitate (depozitarea unor cantităţi strict necesare, în forma chimic stabilizată, diluată sau amestecată cu un material de suport inert, depozitare în secţii separate, unele de altele, prin pereţi izolaţi, depozitarea separată a substanţelor cu diferite clase de periclitate);
b) evitarea defecţiunilor (materialele depozitate în ambalaje rezistente la solicitări mecanice şi intemperii, protejate contra căldurii şi frigului; umplerea recipientelor sau amestecarea se efectuează în afara depozitului; reparaţiile se fac numai cu permisiuni speciale, după ce au fost luate măsurile de siguranţă; îndepărtarea surselor de aprindere din depozitele cu materiale inflamabile; supravegherea severă a depozitului şi verificarea dispozitivelor de siguranţă);
c) limitarea efectelor defecţiunilor (dispozitive automate, vane de captare pentru a nu polua solul şi apele, extinctoare manuale, racorduri de apă. Pentru toate aceste măsuri, este necesară elaborarea unui catalog de model, introdus în Regulamentul Tehnic.
Pentru ca agenţii externi să nu acţioneze asupra depozitului, se folosesc materiale de construcţie, care nu ard, iar acoperişul se izolează împotriva focului. Se utilizează blende de protecţie contra razelor solare şi paratrăznete. Se interzice fumatul, focul deschis şi depozitarea materialelor uşor inflamabile.

Chemie Ingineur Technik, **60**, nr. 6, 1988, p. 452.

L.P.

Fibre şi ţesături noi pentru compozite avansate

Fibrele şi ţesăturile noi deţin cheia dezvoltării potenţialelor de compozite avansate. Există nivele de dezvoltare care determină aspectele economice şi performanţa unui compozit avansat, pentru orice aplicaţie specifică: 1) configuraţia moleculară care reprezintă stadiul de pornire pentru fibrele utilizate la armarea compozitelor avansate; 2) proprietăţi şi caracteristici ale fibrelor noi de armare; 3) tipuri de ţesătură, ca ţesătura de pînză satin în opt ţie, neţesută etc.; 4) procedee de prelucrare a produsului; 5) aplicaţii actuale şi de viitor, utilizînd armări noi.
1. *Configuraţii moleculare.* Molecula de poliacrilonitril (PAN) este o precursoare a fibrelor de grafit utilizate în compozite avansate. Etapa intermediară este ,,Celiox" pusă la punct

de firma Hoechst Celanese, în acest caz, care formează o fibră textilă rezistentă la temperatură înaltă, care înlocuiește asbestul în expuneri pe termen scurt, la temperaturi foarte înalte. Aceste fibre sînt transformate în fibre de grafit prin încălzire, inițial, la peste 360°C. Compusul heterociclic azot/oxigen este transformat în fibre de grafit pur. Ele pot fi încălzite la peste 1 000°C datorită orientării crescute a moleculei și a rezistenței sporite a fibrei. Aceste fibre de grafit au rezistență mai mare la rupere prin elongație.

Molecula de amidă aromatică (aramidică) poate fi sintetizată cu o configurație meta neliniară sau transformată într-o configurație para înalt cristalină care este baza aramidelor ,,Kevlar".

2. *Proprietățile fibrelor.* Proprietățile mecanice ale fibrelor de sticlă, de grafit și aramidice produse la scară industrială sînt prezentate în tabelul 1. Sînt date valorile tipice ale rezistenței la întindere și ale modulului de elasticitate. Tabelul prezintă atît proprietățile fibrei, cît și proprietățile compozitei avansate corespunzătoare și, totodată, densitățile. Fibrele tipice de grafit au valori ale rezistenței la întindere, de ordinul 3 000—3 500 MPa (circa 500 000 p.s.i.).

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIBRELOR

Fibră	Rezistență la întindere, MPa	Modul de elasticitate, GPa	Densitate, p c f
Aramidă	2 966	131	0,053
Grafit	3 103	320	0,064
Sticlă/E	1 724	72	0,095
Sticlă/S	3 488	90	0,095
PROPRIETĂȚILE COMPOZITELOR *			
Aramidă	1 241	62	0,050
Grafit	1 379	170	0,056
Sticlă/S	1 655	48	0,072
Aluminiu	552	69	0,10
Oțel (moale)	1 379	193	0,28

* proprietățile compozitelor anizotropice/proprietățile metalului izotropic; ** matrice de rășină epoxi (mai puțin de 30%). gr.

În tabel, se observă cum scad: rezistența, modulul și densitatea pentru compozitele avansate în comparație cu proprietățile fibrelor.

O singură proprietate, ca rezistența la întindere, este considerată o proprietate ,,amprentă". Se poate identifica materialul, dar nu se poate spune nimic despre calitățile acestuia. De aceea, trebuie luate proprietățile două cîte două: rezistență la întindere + modul; rezistență la întindere + rezistență specifică la întindere; proprietate mecanică + limită la fluaj corespunzătoare. Orientarea fibrei sau direcția într-un compozit constituie un alt parametru pentru dezvoltarea proprietăților mecanice la compozite. Valorile din tabelul 1 se bazează pe compozitele anizotropice cu proprietăți unidirecționale. În tabelul 2, se compară rezistențele la întindere ale compozitelor anizotropice (cu fibre unidirecționale) cu ale compozitelor izotropice sau ale stratificatelor. Rezistența la întindere a stratificatelor izotropice este aceeași în toate direcțiile. Valorile izotropice sînt mai mari decît valorile proprietăților mecanice normale pentru direcția (orientarea) fibrei, într-un stratificat anizotropic (unidirecțional). Orientarea țesăturii este un factor critic de proiectare pentru performanța compozitului și cantitatea de compozit necesară pentru o anumită aplicație.

Pre-programarea direcției fibrei este unul dintre atributele importante ale armărilor cu fibre continue în compozitele avansate, în comparație cu distribuția întîmplătoare a fibrelor tocate în compozitele convenționale.

Rezistența specifică și modulul specific sînt proprietăți critice în proiectare și aceste proprietăți influențează și cantitatea de compozit necesară pentru o aplicație dată. Grafitul cu modul înalt are cea mai mare rezistență la întindere și cel mai mare modul.

Tabelul 2

Material	Compozit, anizotropic, MPa	Compozit izotropic, MPa
Grafit	1 379	500
Sticlă/E	830	530
Sticlă/S	1 655	690
Aliaj de aluminiu 7046/T4	—	379
Oțel SAE-980	—	559
Nailon 6/6 (28% gr. fibre de sticlă tocate)	—	183

Kevlar 149 are modul specific mai mare decît Kevlar 49 și amîndouă tipurile de Kevlar au o rezistență specifică la întindere, de circa 10^7 inci.

Fibrele de sticlă au un modul specific relativ mai scăzut în comparație cu fibrele Kevlar și de grafit din cauza densității lor mai mari. Sticla ,,S" are o rezistență la întindere de circa 3 500 MPa care este mai mare decît la Kevlar sau la fibrele de grafit; dar sticla ,,S" are o densitate de 0,095 în comparație cu densitățile mult mai mici pentru Kevlar și grafit. Densitatea Kevlar este de 0,05 iar a fibrei grafit este de 0,61. O densitate mai mare duce la o rezistență specifică la întindere mai scăzută pentru sticlă.

Fibrele Kevlar și de grafit pot avea rezistențe specifice la întindere de 8—10 mil.; sticla ,,S" are o rezistență specifică la întindere, de 6—7 mil., iar sticla ,,E" de circa 4 mil. Se poate face o analiză similară pentru modulul specific. Proprietățile fibrelor și în consecință, proprietățile compozitelor sînt de asemenea, determinate de dimensiunile fibrelor: diametru, aria secțiunii transversale, forma secțiunii transversale și aria de suprafață. De exemplu, forma secțiunii transversale poate fi rotundă, plată sau bilobală.

3. *Țesături noi.* Tipurile principale de țesături sînt: țesute, tridimensionale, tricotate (care pot fi o formă de tridimensionale), unidirecționale și nețesute. Aceste țesături sînt proiectate într-o varietate de tipuri. Se știe că orientarea fibrei are un efect critic asupra proprietăților mecanice; de la anizotropic unidirecțional pe de o parte, la izotropic. Fibrele pot fi combinate, pentru a produce combinații hibride, ca sticlă și grafit, și țesăturile pot fi combinate pentru a produce combinații hibride, ca țesătură țesută și pînză de fibră tocată. Desigur, scopul este să se obțină o combinație de proprietăți care nu se regăsesc la o unică fibră sau țesătură. Se adaugă, astfel, un alt parametru la opțiunile pentru armări noi.

Se pot obține țesături din fibre în orice orientare pre-programată. Proiectarea direcției fibrei profită de unul din atributele valoroase ale compozitelor avansate, adică rezistența fibrei poate fi proiectată în concordanță cu direcția forțelor care acționează asupra unui produs, pentru orice aplicație dată.

Un produs bine proiectat este ușor de fabricat, de utilizat și de întreținut.

4. *Procedee de prelucrare.* Există mai multe procedee de fabricare a compozitelor avansate (care sînt cunoscute) plus modificări de procedee și procedee hibride. S-a observat, de asemenea, că proiectarea țesăturii poate influența viteza de prelucrare, și, astfel, productivitatea.

Compozitele pot fi prelucrate uscat sau la umed.

5. *Aplicații.* Aplicațiile interesante, actuale și potențiale, care utilizează fibre noi și armări cu țesături includ: arbore motor și piese de suspensie: bare de stabilizare bobinate cu filament, arcuri cu foaie, arcuri elicoidale; stîlpi de intruziune la uși; roți pentru mașini de pasageri; cadre de șină de trailer de tractor; la autoturisme — cadrul, panouri de

caroserie; componente și caroserii pentru avioane transatmosferice; stîlpi de susținere a tavanului în mine și în construcții civile și de drumuri.
În viitor, dezvoltarea compozitelor avansate depinde de noile fibre și armări cu țesături.
Plastic Industry News, 1988, 34, nr. 6, p. 86.

L.P.

Purtătorii de energie din materii prime neconvenționale. I.

Pe o perioadă lungă, în multe țări nu va mai fi nevoie de folosirea întregii suprafețe agricole pentru producția alimentară, astfel încît, unele suprafețe vor fi cultivate cu plante industriale purtătoare de energie (lemn, ulei de rapiță etc.). La utilizarea indirectă a energiei solare acumulate în plante, consumul de carburanți fosili se va reduce, purtătorii de energie primari putînd fi substituiți. Dacă 20% din terenul agricol ar fi cultivat cu materii prime neconvenționale, aproximativ 7 mil. t echivalent cărbune (SKE) ar putea fi înlocuite cu lemn sau aproximativ 4 mil. SKE s-ar înlocui cu etanolul din sfeclă de zahăr, respectiv, cu metanolul din lemn. În comparație cu sinteza etanolului, gradul de eficiență energetică, inclusiv cantitatea de energie regenerativă este de aproximativ 74% iar la obținerea alcoolului din sfecla de zahăr este mai redus. În prezent, economicitatea purtătorilor de energie din biomasă apare numai în cazuri de excepție și se realizează dacă materiile prime neconvenționale sînt o alternativă pentru supraproducție sau pentru utilizarea unor suprafețe de teren necultivate.
Deoarece conținutul de energie din materialul vegetal se bazează pe energia solară transformată prin fotosinteză, obținerea purtătorilor de energie din materiile prime neconvenționale este un mod indirect de utilizare a energiei solare. Eficiența fotosintezei este de aproximativ 4,3% pentru sfecla de zahăr, 3,8% pentru trestia de zahăr și 1,7% pentru grîu. Cantitatea de energie maximă specifică suprafeței, calculată din valoarea de ardere și recolta medie, reprezintă la sfecla de zahăr, aproximativ 0,8% și la grîu, aproximativ 0,6% din energia solară acumulată pe un an.
Energia acumulată anual în biomasa produsă este de aproximativ 10 ori mai mare decît necesarul global de energie. În țările Pieței comune, la o serie de produse agricole există supraproducție, de exemplu în 1984/85 producția de grîu a fost de 145% și cea de zahăr de 132%. Deoarece recoltele se măresc progresiv în timp ce consumul intern rămîne aproape constant, se prevede ca în țările Pieței comune, 5—10 mil. ha să fie disponibile pentru cultivarea plantelor furnizoare de energie, fără efecte negative asupra pieței interne și asupra livrărilor în țările din lumea a treia.
Chemie Ingineur Technik, nr. 1, 1989, p. 9.

L.P.

★

Un nou catalizator pentru reducerea emisiilor de oxid de azot

Reducerea catalitică selectivă (SCR) cu amoniac este una dintre cele mai răspîndite tehnologii pentru combaterea oxizilor de azot, deoarece, bine controlată, ea produce numai azot și apă, amîndouă fiind constituenți naturali ai atmosferei.

Societatea W.R. Grace and Co. a pus la punct un nou catalizator pentru această tehnologie, care va fi cu 50% mai activ decît ceilalți catalizatori. Aceasta va face posibilă reducerea atît a cheltuielilor de investiție, cît și a celor de exploatare cu circa 20%. Funcționînd la temperaturi între 300 și 400°C, procedeul SRC reduce cu 80% emisiile de NO_x din centralele energetice care utilizează combustibil fosil. În plus, noul catalizator are o durabilitate îmbunătățită.
Nitrogen, nr. 180, iul—aug. 1989. p. 32

L.B.

Procedeu de extrudere Celuka

Societatea ATOCHEM a pus la punct un procedeu de extrudere denumit „Celuka". Este vorba de o tehnologie de transformare a termoplasticelor rigide, care permite diverse realizări.

Profilele Celuka, singure sau în asociere cu aluminiul sau cu oțelul inoxidabil, sînt utilizate în domenii unde pot substitui avantajos lemnul, datorită raportului excelent preț/rigiditate, proprietăților sale constante și posibilităților mari de finisare. Avantajele lor principale constau în faptul că au: o bună rezistență la șoc, nu putrezesc, o protecție termică bună și nu necesită întreținere.

Pe de altă parte, procedeul Celuka permite obținerea de forme complexe și precise, precum și de grosimi necesare. De aceea, profilele astfel obținute se pot utiliza pentru protecția vapoarelor, pentru căptușirea piscinelor etc.
Information Chimie, nr 298, oct. 1988, p. 133

L.B.

Pigmenți magnetici pentru înregistrare

Centre d'Etudes de Chimie Metalurgique din Vitry, în colaborare cu societatea L'Air Liquide, a studiat o nouă metodă de preparare a pulberilor metalice submicronice.

În acest procedeu, metalul este încălzit într-un lichid criogenic, argon lichid sau azot lichid, pînă la o temperatură la care tensiunea sa de vapori să fie peste 10 torr. Un strat de calefacție se formează între metal și lichidul criogenic. În acest strat, vaporii metalici se condensează sub formă de pulberi ultrafine, care sînt antrenate în fluxul gazos. Pentru metalele cu punct scăzut de fuziune, cum sînt magneziul, zincul, cuprul și argintul, metalul poate fi topit și supraîncălzit într-un creuzet refractar. În cazul fierului, cobaltului, sau al nichelului, se pot atinge temperaturi în jur de 2 500°C și se utilizează metoda de topire în levitație.

Pulberile recuperate sînt sferice și monocristaline. Diametrul lor este cuprins între 100 și 1000 A și suprafața specifică este de 24 m^2/g.

Proprietățile magnetice interesante, în special, inducția la saturare și cîmpul coercitif ridicat, precum și o bună stabilitate termică a pulberilor de fier sau de aliaje de fier-cobalt trebuie să fie exploatate în viitor pentru fabricarea benzilor de înregistrare magnetică. De asemenea, aceste pulberi mai pot fi utilizate în metalurgie și în cataliză.
Informations Chimie, nr 298, oct. 1988, p. 141

L.B.

Fabricarea polifosfazenilor

Societatea ATOCHEM a pus în funcțiune o instalație-pilot pentru fabricarea fosfazenilor. Fosfazenul este o materie plastică tehnică, care prezintă o mare rezistență la foc și proprietăți excelente la temperatură joasă. Acest material este cunoscut de mult dar pînă în prezent din cauza costului ridicat, a fost utilizat în tehnologii speciale în aeronautică, în industria de armament, în telecomunicații etc.

Producerea fosfazenului prin procedeul pus la punct de societatea ATOCHEM permite obținerea acestuia la un preț mai mic atît sub formă de elastomer, cît și sub formă de spumă suplă sau de material termoplastic.
Informations Chimie, nr. 297, aug—sept. 1988, p. 125

L.B.

•cooperare-dezvoltare

În Zambia, la Kafuc, societatea Klochner Industrie Anlagen din R. F. Germania va începe reamenajarea complexului de îngrăşăminte. Scopul reamenajării este de a apropia nivelul de producţie de capacitatea proiectată. Pînă acum a produs numai 30% din capacitatea proiectată, în funcţie de disponibilitatea şi calitatea materiei prime. Lucrările de reamenajare vor dura aproximativ 6 luni şi sînt estimate la 60—70 mil. $.

Nitrogen, nr. 178, mar— apr. 1989, p. 9

L.B,

Societatea Du Pont a anunţat că va construi o instalaţie pentru fabricarea acidului clorsulfonic şi va extinde capacitatea sa de fabricare a trioxidului de sulf din Kentucky. Cînd aceste noi instalaţii vor intra în funcţiune, societatea va închide instalaţiile de fabricare a acidului clorsulfonic şi a trioxidului de sulf de la Linden, New-Jersey.

Sulphur, nr 203, iul — aug. 1989, p. 13

L.B.

În Argentina, societatea Perez Compane va construi, în provincia Fertinen, o nouă instalaţie pentru producerea ureei, cu o capacitate de 150 000 t/an. Instalaţia va intra în producţie în anul 1992 şi va necesita o investiţie de 75 mil. $.

Nitrogen, nr 179, mai — iun, 1989, p. 8

L.B.

Societatea Jamuna Fertilizer Company din Bangladesh va termina construcţia unui nou complex de amoniac-uree în acest an. Intrarea în funcţiune a complexului este prevăzută pentru sfîrşitul anului 1991. Complexul va fi amplasat în regiunea Tarakandi şi va avea o capacitate de 1 078 t/zi amoniac şi 1 700 t/zi uree granulată.

Nitrogen, nr. 179, mai — iun. 1989, p. 8

L.B.

În provincia Saskatchewan, din Canada, societatea Canadian 88 Energy Corp. a planificat să construiască o instalaţie pentru producerea îngrăşămintelor cu azot. Instalaţia va utiliza gazul natural de la Trans Gas Pipeline System şi amoniacul şi uree de la instalaţiile din regiune. Se vor produce 400 t/zi amoniac şi 225 t/zi uree, care vor fi utilizate pentru producerea a 740 t/zi soluţie de UAN. Cheltuielile de investiţie pentru acest complex sînt estimate la 100 mil. $ canadieni.

Nitrogen, nr 179, mai — iun. 1989, p. 8

L.B.

În Chile se va construi un nou complex de amoniac-uree, care va avea capacitatea de 1 500 t/zi amoniac şi 1 725 t/zi uree. Construcţia va începe în acest an şi va dura 32 de luni.

Cheltuielile de investiţii pentru acest complex vor fi de 350 mil. $.

Nitrogen, nr 179, mai — iun. 1989, p. 8

L.B.

Societatea ICI va colabora la reamenajarea instalaţiei de fabricare a amoniacului de la Palembang, Sumatra. Ea va răspunde de modelarea la calculator a instalaţiilor existente şi de evaluarea diferitelor reamenajări pentru mărirea producţiei cu 20% şi scăderea consumului de energie cu 10%. Pentru această reamenajare se prevede să se cheltuiască aproximativ 30—40 mil. $, instalaţia urmînd să intre în producţie în anul 1991.

Nitrogen, nr. 179, mai — iun. 1989, p. 9

L.B.

În Kuweit, societatea PIC va schimba 50% din ureea perlată în uree granulată. Odată cu această conversie va creşte şi capacitatea de fabricare a ureei cu 20%. La terminarea lucrărilor, producţia de uree granulată şi perlată va fi de 1 700 t/zi.

Nitrogen, nr. 179, mai — iun. 1989, p. 10

L.B.

Societatea indiană Rachtriya Chemicals and Fertilizers (RCF) va construi o nouă instalaţie de îngrăşăminte, bazată pe gaz natural, în Emiratele Arabe Unite. Instalaţia va fi situată în Sharjah şi va reprezenta o investiţie de 680 000 $.

Nitrogen, nr. 179, mai — iun. 1989, p. 10

L.B,

Grupul Solvay a anunţat că a decis să extindă instalaţia de fabricare a polietilenei de înaltă densitate de la Sarralbe, Franţa mărind capacitatea de producţie a acestei instalaţii la 120 000 t/an. Lucrările sînt în curs şi vor fi terminate în acest an.

Informations Chemie, nr 297, aug — sep. 1988, p. 113

L.B.

În cadrul unui program mondial de extindere a capacităţilor de producere a TiO_2, societatea Du Pont va mări capacitatea de producţie a instalaţiei de la De Lisle (Miss) la 270 000 t/an. Noua capacitate va intra în funcţiune în anul 1990. Societatea are intenţia să construiască instalaţii de producere a TiO_2 în Coreea şi Taiwan.

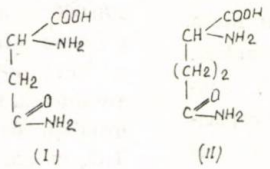
Informations Chimie, nr 297, aug — sep. 1988, p. 118

L.B.

V. Bioinformatica

Înainte de a trece la alte consideraţii asupra structurii proteice din perspectiva semnificaţiei informaţionale a acestor compuşi, se impune încă un număr de observaţii asupra elementelor componente: amino-acizii, deoarece, aşa cum s-a văzut, există, între aceştia şi proteine, un anumit paralelism structural bazat, tocmai, pe considerente informaţionale. O primă asemenea observaţie este referitoare la structura zonei informaţionale a unor aminoacizi. Este vorba de asparagină şi glutamină sau despre acizii aspartic şi glutamic. Asupra importanţei lor metabolice [1] este inutil să se insiste; în fapt, biochimia compuşilor azotului este de neconceput în lipsa lor. Însăşi trecerea lor în rîndul amino-acizilor codificabili este o recunoaştere a acestui fapt. Avînd în vedere importanţa lor, aceşti aminoacizi recunoscuţi de actul informaţional al codificării în două forme (forma simplă: acidul aspartic şi acidul glutamic şi forma derivată: asparagina şi glutamina), contrar principiului derivativizării ulterioare. Deci, datorită marii lor importanţe, se pune, pentru aceşti amino-acizi, problema esenţială ca, în anumite situaţii, zona lor radicală să fie exclusă de la o reacţie anormală în zona neinformaţională (I) prin L_p-anormale: de tip γ sau δ. Pentru aceasta, în anumite situaţii, în zona radicală, la cel de-al II-lea carboxil, apare o funcţionalizare caracteristică. În acest fel, zona radicală este îmbogăţită conform statutului său. Totodată, ţinînd seama de circumstanţele fiziologice ale izolării acestor compuşi, se pare că ne găsim în faţa unei situaţii în care prin excepţie, derivativizarea precede încatenarea în structura polipeptidică [2]. În fine, referitor la aceşti doi amino-acizi, ar mai fi de remarcat faptul că, în pofida unor diferenţe foarte subtile de structură şi a unor seturi distincte de proprietăţi chimice şi abilităţi metabolice (proprietăţi biochimice), ei pot fi consideraţi un caz mai special de derivativizare putîndu-se vorbi (în sensul în care se poate vorbi pentru numai doi termeni) de o relaţie de omologie: acidul glutamic putînd fi considerat omologul superior al celui aspartic sau derivatul metilenic al aceluia.

În această privinţă, a amino-acizilor codificabili derivaţi, ar mai fi de amintit cazul perechii fenilalanină-tirozină cînd, de asemenea, se oferă statut informaţional distinct unui derivat al unui aminoacid la care se trece printr-o operaţie chimică relativ simplă, şi anume hidroxidarea. În fine, revenind la cazul derivaţilor asparaginei (I) şi al derivatului ei metilenic, glutamina (II), se constată existenţa unor derivaţi de substituţie la N, aşa cum s-a menţionat. Este vorba

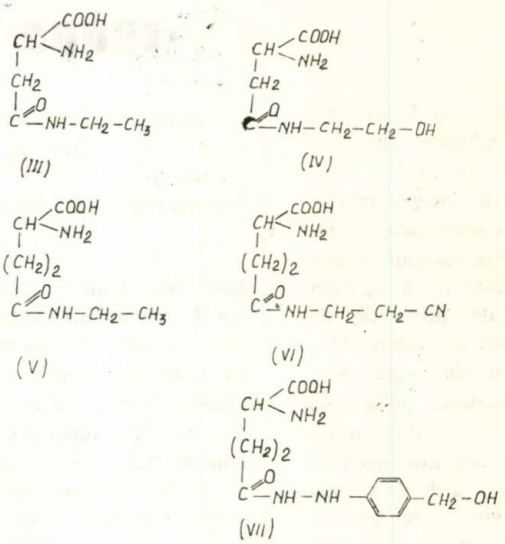


(I) (II)

de: N-etil-L-β-asparagină (găsită în *Ecballium elaterium* (III); N-[2-hidroxietil]-L-β-asparagină (găsită în extracte de *Bryonia dioica)* (IV); N-etil-L-γ-glutamină (găsită în frunzele de ceai) (V); agaritină (găsită în *Agaricus bisporus*) (VI); şi factorul latirus (găsit în seminţele de *Lathyrus pusillus* şi *odoratus*) (VII). Se va remarca perfecta analogie dintre compuşii (III) şi (V), precum şi omologia dintre compuşii (IV) şi (VI), în care, în poziţia β, apar substituenţi (−OH pentru primul compus şi −CN pentru al doilea). De fapt, compusul (VI) poate fi considerat un derivat funcţional (este drept că ceva mai bizar) al β-alaninei.

În această privinţă, trebuie remarcat că saponificarea parţială a grupei −CN (cu formarea —CO—NH_2) duce şi ea la un derivat destul de interesant.

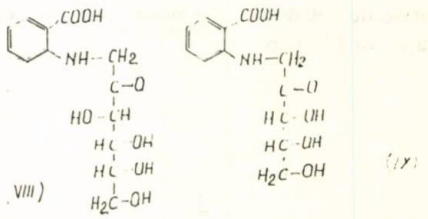
Este remarcabilă, în cazul compusului (VII), existenţa unui sistem enzimatic şi, totodată, a unei reactivităţi chimice deosebite (nu este prima oară într-un biosistem cînd există



(III) (IV) (V) (VI) (VII)

o relaţie genetică dovedită între chimie—biochimie, de fapt o reflectare a acestei relaţii în sensul inanimat-animat) prin care se elimină, cu multă uşurinţă, radicalul derivativizat. Evident, în aceste condiţii, catena revine la proprietăţile „normale" ale amino-acidului de bază (nesubstituit). Cu alte cuvinte, pentru un timp, şi corespunzînd unei necesităţi concrete, conţinutul informaţional al unui polipeptid poate fi modificat, după care el poate reveni în registrul a ceea ce, de obicei, se consideră normal. Pentru a sublinia faptul că nu orice derivativizare la gruparea $-NH_2$ a unui amino-acid are sensul informaţional despre care s-a vorbit pînă acum, se menţionează cazul unor derivaţi, care, deşi nu se referă direct la un amino-acid codificabil (acidul *o*-amino-benzoic), se formează în decursul sintezei unui asemenea amino-acid (triptofanul). Este vorba despre 1-[*o*-carboxifenil-amino]-1-dezoxi-D-fructoza (VIII) care apare în *Saccharomyces cerevisiae*, crescută în absenţa triptofanului, şi 1-[*o*-carboxifenil-amino]-1-dezoxi-D-ribuloza (IX), găsită în numeroase enterobacteriacee. Acest caz de „alchilare" a azotului este deosebit de interesant prin aceea că reprezintă încă o dovadă a reactivităţii deosebite a cetozelor pentru care, în această situaţie, apare o reactivitate alternativă faţă de cea glicozidică.

Existenţa celor doi compuşi constituie un exemplu de trecere de la un amino-acid atipic, necodificabil, de importanţă fiziologică mai redusă, la un amino-acid codificabil, deci cu o certă valoare informaţională. Totodată, este interesantă formarea celor doi compuşi, din punctul de vedere al toxonomiei biochimice, aplicarea criteriilor de evoluţie metabolică putînd duce la rezultate interesante.

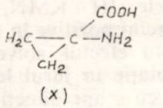


(VIII) (IX)

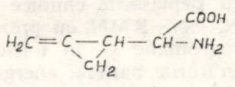
Drojdia, un toxon, care, în mod absolut, este superior bacteriilor, revine la o cale metabolică ancestrală pe care acestea continuă să o deţină, numai în situaţia, în care drojdia nu găseşte amino-acidul în mediu. Renunţarea la acest act de sinteză constituie o specializare, dar este, totodată, şi un act de evoluţie regresivă (simplificatoare), ceea ce face să se reţină părerea unor fiziologii care au emis această idee. Trebuie însă considerate şi cazurile mai puţin caracteristice

de amino-acizi, deoarece există situații în care ne aflăm, uneori, în prezența unor adevărate opere de artă, iar alteori, pur și simplu în fața unor „fosile biochimice" care fac legătura între metabolisme care în momentul de față apar ca foarte bine delimitate. Din acest motiv, prezentarea unor așa-zișii amino-acizi bizari este de natură să aducă precizări utile asupra actului informațional realizat prin structurarea, polipeptidică. În unele situații, însăși existența compusului, și deci prezentarea sa, este suficientă.

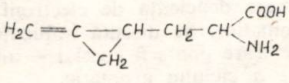
Alteori, însă, relațiile fiind mai subtile, se impune o tratare mai atentă. Totuși, indiferent de nivelul cunoștințelor noastre logica faptului existent se impune, și ceea ce azi este opac, mîine poate fi transparent. Din categoria acestor amino-acizi necodificabili, deosebit de particulari, face parte grupa, foarte interesantă, a amino-acizilor ciclopropanici (să se rețină în context precedentul metabolic al existenței unor acizi grași cu structuri ciclopropanice intracatenare). Din această categorie, se menționează compusul (X) prezent în mustul unor soiuri de mere și pere; compusul (XI) prezent în semințele de *Litchi chinensis*; hipoglicina A (XII) și dehidrohipoglicina A (XIII) aflate, ambele, în fructe de *Blighia sapida*.



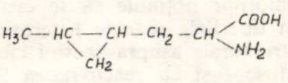
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

După cum se poate observa, în structura compusului (X) structura ciclopropanică și cea de alfa-amino-acid nu pot fi separate, ele avînd un atom de carbon comun. În structura compusului (XI) există o legătură între cele 2 structuri (ciclopropanică și alfa-amino-acidică). În structurile compușilor (XII) și (XIII) (de fapt perechi de oxidare-reducere, cum există suficiente exemple în metabolismul acizilor grași), între cele 2 structuri apare o grupare CH_2. Reflectînd asupra structurii acestor compuși, se impun anumite remarci de natură să ilustreze prezentarea lor în cadrul acestui subiect.

A. Toți acești compuși aparțin categoriei α-amino-acizilor, adică a amino-acizilor dintre care se recrutează, în exclusivitate, amino-acizii codificabili, adică incorporabili în structuri proteice prin L_p. Prin urmare, discutarea acestor compuși, ca posibili componenți ai unor structuri peptidice, nu este incompatibilă cu apartenența lor la o anumită categorie structurală.

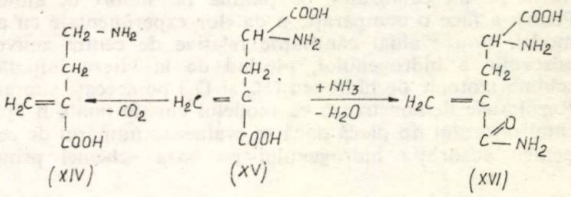
B. Pentru unii dintre acești amino-acizi (în care apare structura alanil, $-CH_2-CH<^{COOH}_{NH_2}$), adică (XII) și (XIII), apartenența la structura peptidică este demonstrată.

Compusul (XIII) participă la structura unui dipeptid cunoscut ca hipoglicina B.

C. Toți acești compuși apar în fructe și semințe.

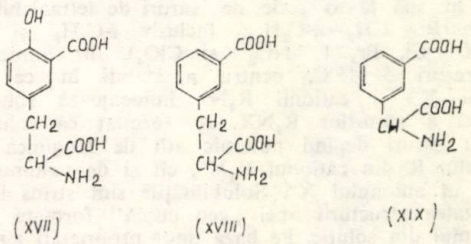
Reținînd aceste remarci (și rămînînd pentru moment numai la ele) este normal să se pună întrebarea ce semnificație are, pentru biosisteme, existența unor asemenea radicali în structura unor compuși polipeptidici. Fără pretenția de a da un răspuns complet la o asemenea întrebare (de altfel foarte dificilă) este potrivit să se rețină circumstanțele fiziologice ale apariției acestor compuși precum și unele dintre proprietățile lor fiziologice. Compusul (X) apare în perioada premergătoare coacerii fructelor iar compusul (XI) se găsește în semințe după etapa coacerii. Aceste fapte sugerează o anumită legătură cu fenomenul fiziologic căruia îi sînt asociate prezențele acestor compuși. Același lucru se poate constata și în cazul compușilor (XII), (XIII) și al hipoglicinei B cu remarca suplimentară că acești trei compuși manifestă un efect fiziologic remarcabil: acțiune hipoglicemiantă, și încă destul de specifică. În acest sens, este corect să se rețină că faptul a fost prima oară semnalat ca preocupare teoretică, pentru implicațiile fiziologice, și nu colateral, cu titlu de bun de inventar, de o lucrare de chimie organică fără pretenții de biochimie și nu de un tratat de biochimie [3]. Apariția anterioară a problemei într-un tratat de biochimie a adus, însă, precizări de valoare referitoare la structura chimică, ceea ce a permis un început de înțelegere logică a problemei [4]. Tot din categoria amino-acizilor (și derivaților lor), deci a participanților posibili la structura polipeptidică, fac parte amino-acizii din *Arachis hypogaea* interesanți pentru nesaturarea lor.

Compușii (XIV), (XV) și (XVI) (la care ne referim) se caracterizează prin posibilitatea transformării lor reciproce, redată în schema următoare:



(XIV) (XV) (XVI)

Se observă, între compușii (XV) și (XVI), relația structurală dintre acidul aspartic și asparagină și dintre acidul glutamic și glutamină. La compusul (XIV), se observă posibilitatea formării numai a L_p de tip δ (cel mai probabil, este vorba de un precursor sau de un produs de degradare a compusului XV). Un alt exemplu de α-amino-acizi necodificabili îl constituie seria unor derivați ai acidului *m*-alchil-benzoic în care gruparea alchil este cea purtătoare a zonei α-amino-acidice:



(XVII) (XVIII) (XIX)

Compusul (XVII) a fost izolat din semințe de *Reseda odorata* și de *Lunaria annua*; compusul (XVIII) se găsește în bulbii de *Iris sp.*, iar compusul (XIX) a fost izolat, ca și primul, din semințe de *Lunaria annua*. După cum se observă, este cazul unor situații analoage celor întîlnite la derivații ciclopropanici. Ca și în cazul acelor amino-acizi, se întîlnesc atît derivați ai glicocolului-compușii (XIX) și (XI) — cît și derivați ai alaninei — compușii (XVII), (XVIII) și (XII) și (XIII) — dar, spre deosebire de aceia, nu mai este posibilă fixarea celor două funcțiuni caracteristice (—COOH și $—NH_2$) la un atom al ciclului.

Este greu să se interpreteze, în momentul de față, informația faptică, evidentă, că alături de fenilalanină a fost reținut, ca amino-acid codificabil, tirosina care este un derivat al ei, dar de ce nu compusul (XVIII), care este, de asemenea, tot un derivat al fenilalaninei?

Existența tirosinelor mono- și dihalogenate (cu brom și iod) ar fi, poate, un element de natură să sugereze, drept criteriu de codificabilitate, importanța fiziologică a unui amino-acid, sau altfel spus, codificarea ar fi consecința valorii metabolice a unui anumit compus.

În această ordine de idei, nu ar fi lipsit de interes să se aibă în vedere, datorită proceselor firești ale evoluției, și posibilitatea reconsiderării (eventual, a restructurării) codului genetic din punctul de vedere al rolului schimbat al unor amino-acizi. Acest fapt este consonant cu date deja cunoscute asupra unui cod genetic mai primitiv.

Bibliografie

1. MICHAL, G., „Biochemical Pathways", F_4, G_7, Boehringer Mannheim GMBH, 1987.
2. LEHNINGER, A. L., „Biochimie", I, Ed. Tehnică, București, 1987, p. 82.
3. NENIȚESCU, C. D., „Chimie organică", II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968, p. 384.
4. BODEA, C., „Tratat de biochimie vegetală", I, Ed. Academiei R.P.R., 1964, p. 245.

M.Z.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Schimb izotopic de hidrogen între D_2 şi H_2O catalizat pe placă de platină. S-a studiat viteza de reacţie de schimb izotopic între D_2 şi H_2O catalizată pe o placă de platină. Viteza de schimb este descrisă cu un model cinetic provenit din modificarea celui propus pentru reacţia de schimb catalizată pe un catalizator de platină pe suport de alumină. Pentru a face o comparaţie a datelor experimentale cu acest model, s-au evaluat cantităţile relative de centre active de adsorbţie a hidrogenului, plecînd de la viteza iniţială de schimb izotopic de hidrogen (H_2 şi D_2) pe aceeaşi suprafaţă. Rezultatele demonstrează că modelul cinetic poate fi aplicat catalizatorului tip placă dacă se evaluează numărul de centre pentru adsorbţia hidrogenului pe baza schemei propuse.

MIYAMOTO, S–I., SAKKA, T. şi IWASAKI, M., Can. J. Chem., 67, nr. 5, mai 1989, p. 857–861.

T.S.

Solubilităţile şi stările de dizolvare la unele serii de săruri de tetraalchilamoniu simetrice în apă. Unul din cei mai importanţi factori care contribuie la stabilitatea unui cation de tetraalchilamoniu într-o soluţie apoasă este formarea unei structuri de apă „gen cuşcă" sau „gen clatrat" în jurul părţilor nepolarizabile. Efectul anionului asupra solubilităţii sărurilor de tetraalchil- amoniu nu a fost, însă, discutat în întregime. În studiul lor, autorii au determinat solubilităţile în apă la o serie de săruri de tetraalchilamoniu, R_4NX ($R = CH_3$–n-C_8H_{17}, inclusiv i-C_4H_9 şi i-C_5H_{11}, iar X = Cl, Br, I, NO_3 şi ClO_4), în domeniul de temperaturi 5–45°C, pentru a stabili în ce măsură anionii X^- şi cationii R_4N^+ influenţează solubilitatea în apă a sărurilor R_4NX. A rezultat că solubilităţile caestor săruri depind puternic atît de lungimea catenei alchilului R din cationul R_4N^-, cît şi de volumul parţial molar al anionului X^-. Solubilităţile sînt strîns legate de stabilitatea structurii apei „gen cuşcă" formate în jurul cationului din soluţie. Pe baza unor proprietăţi termodinamice, stabilite experimental, şi a entalpiilor din soluţie, calculate, se dă o interpretare termodinamică a solubilităţilor sărurilor de tetraalchilamoniu simetrice în apă.

NAKAYAMA, H., KUWATA, H., YAMAMOTO, N., AKAGI, Y. şi MATSUI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 4, apr. 1989, p. 985–992.

E.B.

Difuziunea termică a alcoolilor în soluţie apoasă. S-a studiat difuziunea termică a soluţiilor apoase de metanol, etanol, l-propanol, 1-butanol, 1,2-etandiol şi 1,2-propandiol în porii unui disc de sticlă sinterizată (porozitate G_4). S-au raportat valorile coeficienţilor Soret (σ) şi căldurile de transport ($\hat{Q}$) pentru intervalul de temperatură 25–40°C. Prin intermediul coeficientului de temperatură a valorilor căldurilor de transport la 30°C, s-au determinat capacităţile calorice de transport. S-au explicat rezultatele pe baza modificărilor de entropie locală din solvent (apa) care rezultă din interacţiunile solvit-solvent. Au fost abordate, cu rezultate încurajatoare, corelaţiile dintre valorile experimentale observate şi anumiţi parametri termodinamici specifici, relevaţi în literatură.

MUKHERJEE, A. K. şi SANYAL, S. K., Can. J. Chem., 67, nr. 5, mai 1989, p. 867–870.

T.S.

Izoterma de adsorbţie a fenantrenului şi a derivaţilor săi hidrogenaţi pe nichel Raney. Determinarea izotermei de adsorbţie a fenantrenului şi a derivaţilor săi hidrogenaţi, naftalina şi tetralina, pe nichel Raney, a fost făcută prin studii cromatografice de lichide de înaltă presiune. Adsorbţia acestor molecule pe nichel Raney este dependentă de numărul de electroni π. Poziţia şi orientarea atomilor de hidrogen poate crea interferenţe sterice între molecule şi catalizator, împiedicînd sau diminuînd interacţiunea electronilor cu catalizatorul.

BOSSANIY, F., Can. J. Chem., 67, nr. 3, mart. 1989, p. 365–368.

T.S.

Barierele de rotaţie ale unor legături exociclice C–N cu caracter parţial de legătură dublă în compuşi aromatici – ca indicatori ai mezomeriei n, π. S-au analizat datele privind entalpiile libere de activare a rotaţiei în jurul legăturii $C_{aromatic}$–$N(CH_3)_2$ cu caracter parţial de dublă legătură, entalpii care reprezintă diferenţe de energie dintre starea fundamentală a moleculei şi starea de tranziţie în care unghiul dintre planul ciclului aromatic şi planul grupării $-N(CH_3)_2$ este de 90°, referitoare la un număr de 107 exemple de substanţe aromatice şi heteroaromatice diferite ca structură pentru care există determinări cunoscute ale valorii barierei de rotaţie. Determinările au fost efectuate prin metoda spectroscopiei RMN dinamice, efectuate adesea în două variante. Valorile entalpiilor libere de activare a procesului de rotaţie s-au putut corela satisfăcător cu existenţa unor împiedicări sterice, cu constantele de substituţie Hammett, cu rezultatele analizei structurale cu ajutorul razelor X, cu deplasările chimice în spectrele ^1H–RMN, ^{13}C–RMN, ^{15}N–RMN, cu prezenţa de sarcini pozitive în nucleul heteroaromatic şi, în unele cazuri, cu efectul solventului. Măsurătorile barierei energetice de rotaţie în jurul legăturii C–N în compuşi aromatici substituiţi cu grupe dimetilamino indică gradul de mezomerie n, π şi permit prin compararea valorilor obţinute să se estimeze deficienţa de electroni π în diferitele sisteme heteroaromatice. Se discută influenţele structurale asupra acestui efect care poate fi corelat – între altele – şi cu reactivitatea S_E a ciclului aromatic.

KLEINPETER, E., Z. Chem., 29, nr. 6, iun. 1989, p. 196–203.

I.A.

Date privind comportarea cinetică a reacţiei de carbonilare a metanolului catalizată de rodiu. S-a studiat cinetica reacţiei de carbonilare a metanolului cu formare de acid acetic în prezenţă de catalizatori omogeni de complecşi de rodiu, în mediu de apă şi acid acetic, în prezenţă de HJ ca promotor. Efectele presiunii parţiale de CO, a concentraţiei de catalizator şi de HJ asupra vitezei de reacţie au fost urmărite din datele de consum al CO care s-au dovedit a fi în toate variantele în concordanţă cu formarea acidului acetic. S-au obţinut rezultate diferite faţă de date publicate de alţi autori. În mediu apos, viteza de reacţie depinde de concentraţia de CH_3OH reacţia fiind de ordinul 0,64, probabil ca urmare a dependenţei pronunţate a concentraţiei efective de CH_3J de concentraţia de metanol. CH_3J este format din CH_3OH şi promotor şi adiţia sa oxidativă la CO constituie etapa determinantă de viteză. La presiuni parţiale scăzute de CO, reacţia este de ordinul 1 faţă de acesta; la presiuni parţiale ridicate – de ordinul 0. În mediu de acid acetic, viteza de reacţie nu depinde de concentraţia de CH_3OH, probabil fiindcă în acest caz concentraţia efectivă de CH_3I, uşor solubil în mediu, nu variază cu concentraţia de CH_3OH. Dependenţa vitezei de presiunea parţială a CO este similară cu cea determinată în mediu apos. S-au propus ecuaţii de viteză care pot fi utile în proiectarea de instalaţii.

DAKE, S. B., JAGANATHAN, R. şi CHAVDEARI, R. V., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 7, iul. 1989, p. 1107–1110.

I.A.

Influenţa compoziţiei fazei metalice în catalizatorii Pd–Ni/C asupra activităţii şi selectivităţii lor în procesul de reducere a *o*- şi *p*-clornitrobenzenului. Cercetarea influenţei compoziţiei fazei metalice din catalizatorii de Pd–Ni/C (5%) asupra activităţii şi selectivităţii acestora în procesul de hidrogenare în faza lichidă a *o*- şi *p*-clornitrobenzenului, timp de 5 ore la temperatura de 353 K, a demonstrat că activitatea catalizatorilor creşte odată cu mărirea conţinutului de paladiu. Catalizatorii ce conţin în faza metalică peste 70% Pd sînt neselectivi: în prezenţa lor are loc, alături de reacţia dorită de reducere a grupei nitro, şi reacţia secundară de dehalogenare. În cazul cînd conţinutul de Pd este sub 50%, activitatea catalizatorului scade şi ca urmare este necesară o prelungire considerabilă a timpului de reacţie.

În concluzie se consideră că, pentru obținerea rezultatelor optime în hidrogenarea selectivă a izomerilor clornitrobenzenului, faza metalică a catalizatorilor Pd—Ni/C (5%) trebuie să conțină 50—70% în greutate paladiu. Ținînd cont de prețul ridicat al Pd, se recomandă catalizatori a căror fază metalică este compusă din cantități egale de Pd și Ni; cu aceștia *o*- și *p*-clornitrobenzenii au fost reduși la cloranilinele corespunzătoare, cu randamente de peste 98% în condițiile arătate.

KAZMIERCZAK, A., GEBAUER, D., FALAK, B. și PARYJCZAK, T., Przem. Chem., **68**, nr. 3, mart. 1989, p. 119—120.

T.A.

Metanarea pe MoS_2. S-a constatat că reacția de metanare, realizată pe MoS_2 exfoliată pînă la o grosime maximă de cîteva straturi și adsorbită pe alumină, este slabă. Totuși, dacă se procedează la o calcinare și o resulfurare a catalizatorilor de MoS_2 exfoliați, se obțin performanțe mult îmbunătățite, care sînt cel puțin egale cu cele ale catalizatorilor comerciali bazați pe heptamolibdat de amoniu. Crearea pe suprafață a unor specii de oxisulfură de molibden pare să fie o treaptă necesară pentru obținerea vitezelor de metanare semnificative cu MoS_2 exfoliată și depozitată pe un suport. Produsele de metanare sînt aproape exclusiv CO_2 și CH_4 însoțite de cantități mici de hidrocarburi cu lanțuri lungi. S-a observat că energia de activare la metanare este de circa 100 kJ/mol și că reacția globală este de ordinul 1 față de oxidul de carbon și 3 față de hidrogen. Față de catalizatorii din metale tranziționale, nu s-a putut detecta apa printre produsele de reacție obținute cu ajutorul catalizatorului bazat pe molibden.

SCHOLZ, G. A. și MORRISON, S. R., Can. J. Chem., **67**, nr. 5, mai 1989, p. 862—866.

T.S.

Oxizi de vanadiu (V_2O_x) drept catalizatori pentru îndepărtarea pe cale uscată și simultană a oxizilor de sulf și oxizilor de azot cu ajutorul amoniacului, la temperatură scăzută. A fost dezvoltat un nou catalizator, de mare funcționalitate, capabil pentru îndepărtarea pe cale uscată și simultană a oxizilor de sulf (SO_x) și oxizilor de azot (NO_x). În acest scop au fost cercetate activitățile catalitice ale sistemelor V_2O_x/TiO_2, $V_2O_x/TiO_2/CA$ (cărbune activat) și V_2O_x/CA, în care x are valori între 4 și 5. Cercetările au fost efectuate într-un reactor cu pat fix, sub presiune atmosferică și la temperaturi de 130—150°C. S-a constatat că V_2O_x/TiO_2 este un catalizator adecvat pentru îndepărtarea oxizilor de azot și de sulf din gaze de fum bogate în NO_x, prin reacții cu amoniac, chiar la 130°C. Sistemul catalitic V_2O_x/AC este adecvat numai pentru îndepărtarea de SO_x, avînd o activitate mai bună decît sistemul V_2O_x/TiO_2. Cea mai adecvată metodă pentru regenerarea catalizatorului s-a dovedit a fi un tratament cu NH_3 urmat de o spălare cu apă, în modul acesta evitîndu-se leșierea V_2O_x.
Prin această metodă, SO_x fixat pe catalizator poate fi recuperat sub formă de $(NH_4)_2SO_4$. Sulfații depozitați pe catalizatori sînt amorfi și sînt formați dintr-un amestec de NH_4HSO_4. și $(NH_4)_2SO_4$. Aceștia pot reacționa cu NO_x, iar nu cu SO_x. Cantitatea de NH_3 necesară pentru completa îndepărtare a oxizilor de azot și de sulf dintr-un gaz de fum nu a fost stabilită teoretic, dar experimental s-a confirmat că SO_x și NO_x pot fi îndepărtați complet. Pentru un gaz de fum bogat în SO_x, folosirea sistemelor catalitice (V_2O_x/CA + V_2O_x/TiO_2) sau $V_2O_x/TiO_2/CA$ pot fi adecvate. În procesul de îndepărtare a oxizilor de sulf și de azot, SO_x este oxidat catalitic la SO_3 și apoi fixat pe catalizator sub formă de sulfați de amoniu, prin reacția cu NH_3 și H_2O, iar NO_x este redus la N_2 cu NH_3 pe același catalizator.

KASAOKA, S., SAKAOKA, E. și IWASAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 4. apr. 1989, p. 1226—1232.

E.B.

Formarea de cocs în catalizatorii ZSM-5. Descoperirea proprietăților catalitice a zeolitului ZSM-5 este legată de procedeul Methanol-to-Gasoline, după care, din metanol, respectiv din produsul lui de deshidratare, dimetileter, la temperaturi de 573—723 K, rezultă un amestec de benzine aromatice cu cifră octanică ridicată. La această transformare au fost găsite depuneri cărbunoase pe catalizator, în cantități pînă la 16%, care nu au condus la o blocare completă a sistemului poros al catalizatorului. Pe baza produselor identificate prin desorbție la temperatură programată (hidrocarburi pînă la C_4), a raportului C/H (1 pînă la 2) și a liniilor spectrale în IR (1580 cm^{-1}) s-a putut conclude că în catalizatorii zeolitici cercetați nu este prezent cocs grafitic, așa cum a fost postulat pentru ZSM-5.
Difractogramele Röntgen au arătat o rearanjare reversibilă a cristalitelor, care apare atît la depunerile cărbunoase, cît și la moleculele care opresc sorbția, ceea ce indică o flexibilitate a rețelei zeolitice, respectiv a diametrelor porilor. Ca urmare, se consideră că dezactivarea este cauzată de un cocs intracristalin, cu structură predominant olefinică. Pe lîngă proprietățile structurale ale zeoliților, rol important revine densității la suprafață a centrelor acide. În funcție de repartizarea geometrică a acestor centre se produce o trecere treptată de la dezactivarea în interiorul porilor pînă la blocarea deschiderilor porilor, în cazul unei mari densități de centre. În mod analog, ar trebui presupus că, la transformarea metanolului pînă la dimetileter, nu are loc o blocare treptată a centrelor acide mai întîi a celor puternice și apoi a celor slabe, ci că are loc o micșorare continuă a concentrației centrelor catalitic active de la suprafață. În funcție de densitatea centrelor active de la suprafață pare să se producă o trecere de la dezactivarea intracristalină la una intercristalină care ar fi cauza blocării numai a suprafeței exterioare a cristalitelor.

BAUER, F., KANAZIREV, V., VLAEV, L., HANISCH, R. și WEISS, W., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr.7, iul. 1989, p. 297—301.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea nitrozaminelor volatile și a unor nitrozamine nevolatile în aer. După o succintă trecere în revistă a metodelor actuale de luare a probelor de aer pentru determinarea a N-nitrozocompușilor, cum ar fi separare prin congelare, absorbție în lichide sau adsorbție, se descrie o tehnică nouă elaborată de autori pentru luarea probelor de aer în vederea determinării difenilnitrozaminelor nevolatile. Deoarece s-a constatat experimental, în concordanță cu datele din literatură, că în cazul *o*-aminofenilaminei nu se obține derivatul nitrozo prin nitrozare directă, eficacitatea tehnicii elaborate s-a verificat pentru difenilnitrozamina și precursorul acesteia — difenilamina. Captarea substanțelor cercetate din aer cu soluții de acid sulfuric de diferite concentrații, soluții de hidroxid de sodiu sau soluții tampon nu a dat rezultate satisfăcătoare. Reținerea impurificatorilor, cercetați cu ajutorul cărbunelui activ de granulație grosieră, a fost foarte bună, dar desorbția lor prezintă dificultăți. Rezultate bune s-au obținut la folosirea coloanelor umplute cu silicagel pentru cromatografie, de granulație 100—250 μm, spălat cu etanol; adsorbantul a conținut un adaos de acid ascorbic. Dispozitivul elaborat, descris în detaliu, permite trecerea aerului analizat cu debite pînă la 5—7 l/min, dar în practică a fost suficient să se lucreze cu un debit de 3 l/min. Folosind 3 coloane de adsorbție în serie s-a constatat că atît difenilnitrozamina cît și aminele cercetate se reține practic complet în prima coloană; într-a două s-au găsit doar urme din aceste substanțe, iar într-a treia ele nu s-au mai găsit. Eluarea se realizează fără dificultate cu etanol, după care substanțele cercetate se dozează cu ajutorul metodelor cunoscute.

MEJSTRIK, V., DRZKOVA, L., JANDERA, J., KRAMPERA, F. și SAGNER, Z., Chem. Prům., **39**, nr. 4, apr. 1989, p. 206—207.

T.A.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiu termodinamic cu privire la extracția complexului de cobalt cu 8-chinolină în 1,1,2 2-tetracloretan. Deși în anii din urmă au fost efectuate numeroase studii cu privire la factorii care afectează extracția cu solvent a unui chelat de metal, se conosc numai puține date termodinamice cu privire la această problemă, deși asemenea date dau infor-

maţii valabile pentru mecanismul de extracţie. În lucrarea lor, autorii au prezentat studii termodinamice cu privire la comportarea la extracţie a cobaltului (II) în 1,1,2,2-tetracloretan (TCE) cu 8-chinolină (HQ) dintr-o soluţie apoasă, în prezenţa diferitor anioni anorganici ($X^- = ClO_4^-$, NO_3^- şi Cl^-). Toate investigaţiile au fost efectuate la valori de *p*H mai mici de 6,0, deoarece la domenii mai mari de această valoare pot fi extrase specii fără anion, $Co_2Q_4(HQ)_2$. Analiza rezultatelor obţinute sugerează existenţa unui complex binuclear de cobalt, care disociază în TCE într-o manieră similară cazului cadmiului şi zincului, stabilit în lucrări anterioare ale autorilor. În faza organică, perechea de ioni a complexului binuclear disociază într-un cation complex şi un anion anorganic conform ecuaţiei de extracţie: $2Co^{2+} + 6HQ_{(0)} + X^- \leftrightarrows Co_2Q_3(HQ)_{3(0)} + X^-_{(0)} + 3H^+$.

Pentru a menţine neutralitatea electrică trebuie să existe egalitatea concentraţiilor: $[Co_2Q_3(HQ)_3^+]_0 = [X^-]_0$. S-a bilit că constanta de extracţie creşte proporţional cu raza contraanionului. Schimbările entalpiei şi entropiei sînt negative pentru întreaga extracţie a cobaltului cu 8-chinolină. A fost urmărită influenţa temperaturii asupra extracţiei cobaltului cu 8-chinolină în TCE. Pentru comparaţie, a fost cercetată comportarea la extracţie a cobaltului cu 8-chinolină în cloroform, la diverse temperaturi. Comparînd mecanismul de extracţie a complexului de cobalt cu 8-chinolină în TCE cu cel în cloroform, s-a constatat că complexul binuclear de cobalt extras, este disociat în TCE şi asociat în cloroform. Se consideră că diferenţa la parametrii termodinamici între sistemele cu TCE şi cele cu cloroform ar depinde de diferenţa la parametrii termodinamici ale distribuţiei 8-chinolinei şi complexului ei cu cobalt şi ai disociaţiei în TCE a complexului binuclear de cobalt extras.

YAMADA, E., NAKAYAMA, E. şi SATO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 4, apr. 1989, p. 1047–1052.

E.B.

Prepararea şi structura cristalină a unor noi compuşi de aur (I) cu pirimidine. Unii complecşi de aur manifestă activitate anticanceroasă. Astfel, derivaţi ai 5-fluoruracilului, care conţin atomi de azot coordinaţi la atomi de metal, sînt cunoscuţi ca agenţi anticanceroşi. Folosind aceşti liganzi, autorii au reuşit sinteza unor noi compuşi. În articol se descrie prepararea şi structura cristalină a doi noi complecşi de aur (I) cu pirimidine, şi anume: (5-fluor-2′deoxiuridinato-N^3) (trifenilfosfin) aur (I) (*1*) şi [5-fluor-1-(tetrahidro-2-furanil) -2,4 (1H, 3H)-pirimidindionato-N^3] (trifenilfosfin) aur (I) (2). Compusul *1* a fost obţinut sub forma unui solid în pulbere, pe cînd *2* se prezintă sub formă de cristale pilare, incolore şi transparente. Coordinarea 5-fluoruracilului la aur (I) a fost confirmată prin spectrele ^{31}P, ^1H RMN, în IR, pentru cei doi compuşi. Structura lui *2* este ilustrată cu ajutorul unui program ORTEP. A fost stabilită o dublă coordinare liniară în jurul aurului (I). Pentru a putea estima o posibilă alterare a celor doi compuşi in vivo, au fost examinaţi diverşi factori, ca: efectul *p*H-ului, precum şi reacţiile cu tiol, tiofenol, imidazol etc. Rezultatele obţinute sugerează că cei doi compuşi ar putea reacţiona cu o proteină conţinînd un rest de cisteină sau histidină. Au fost efectuate teste preliminare anticanceroase pe animale.

AMAGAI, T., MIYAMOTO, T. K., ICHIDA, H. şi SASAKI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 4, apr. 1989, p. 1078–1086.

E.B.

Microstructura şi sorbţia vaporilor de apă la silicea amorfă, pulverulentă, preparată în diferite moduri. Sînt prezentate rezultatele unor cercetări comparative cu privire la cinetică şi termodinamica sorbţiei vaporilor de apă la unele silice sintetice, pulverulente şi amorfe, preparate în mod diferit, precum şi cu privire la dispersitatea şi structura poroasă a acestor silice, datele respective fiind obţinute cu ajutorul sorbţiei şi porozimetriei cu mercur. Pentru evaluarea comparativă a proprietăţilor silicelor sintetice s-au folosit produse obţinute mai ales prin procedee industriale cunoscute: procedee pirogene sau termice (hidroliza în flacără şi procedee în arc electric) şi procedee pe cale umedă (procedee de precipitare şi procedee de gel). Probele au fost uscate la 105°C, pînă la greutate constantă şi apoi degazificate în vid înalt. Rezultatele obţinute au confirmat însemnătatea grupelor silanolice de la suprafaţa probelor de silice pentru sorbţia de vapori de apă. Cunoaşterea comportării la sorbţie faţă de apă şi conţinutul de apă din silice prezintă importanţă la folosirea substanţelor respective pentru diferite scopuri. Sînt discutate probleme legate de modificarea calităţii produselor prin sorbţia de apă în timpul transportului şi depozitării şi repercusiunile asupra utilizărilor silicei.

HEEGN, Hp., STRAUSS, H., RUDKOWSKI, R. şi TIETZE, M., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 7, iul. 1989, p. 293–296.

E.B.

Efectul inhibitorilor de precipitare asupra formării fosfatului de calciu. S-au utilizat tehnici „*p*H-stat" foarte reproductibile pentru a studia influenţa diverselor tipuri de inhibitori asupra precipitării fosfatului de calciu din soluţie. S-au evaluat trei tipuri de inhibitori: (1) homo- şi copolimeri ai acidului acrilic; (2) polifosfaţi şi fosfonaţi; (3) acizi policarboxilici. S-a studiat influenţa variabilelor experimentale următoare: *p*H, temperatură şi concentraţia inhibitorilor. S-a constatat că toţi aceşti factori au o mare influenţă asupra precipitării fosfatului de calciu. De asemenea, s-a examinat rolul masei moleculare a acidului poliacrilic. S-au discutat comparativ datele privind diverse tipuri de inhibitori.

AMJAD, Z., Can. J. Chem., **67**, nr. 5, mai 1989, p. 850–856.

T.S.

Propoxilarea metanolului şi etanolului în prezenţa a diferiţi catalizatori. Într-o aparatură de laborator, a cărei schemă este prezentată, s-a experimentat reacţia de propenă oxidului cu etanol şi metanol în prezenţă de trei catalizatori: hidroxid de potasiu, trietilamină şi acid ortofosforic. Probele au fost analizate prin cromatografie la gaze cu un detector de ionizare în flacără. Sînt prezentate conţinuturile de 1-metoxi (respectiv etoxi) 2-propanol şi de materii prime nereacţionate pentru fiecare catalizator încercat, în produsele obţinute, în funcţie de raportul ROH/C_3H_6O. La propoxilarea metanolului pur, trietilamina a avut activitate catalitică mai redusă faţă de ceilalţi catalizatori; la propoxilarea etanolului cu un adaos de apă, cu toţi catalizatorii, în produse a fost prezent şi propilon oxidul nereacţionat. Acidul ortofosforic a avut activitatea catalitică cea mai ridicată, dar în prezenţa lui se formează cantităţi mărite de produse secundare ca 2-metoxi 1-propanol, eteri ai dipropilenglicolului şi 0,2–0,8% compuşi neidentificaţi. Hidroxidul de potasiu a fost destul de activ catalitic şi a condus la formarea unor cantităţi relativ mici de produse secundare.

KROGULECKI, A. şi JAWORSKI, M., Prezm. Chem., **68**, nr. 3, mart. 1989, p. 116–118.

T.A.

Proprietăţile chiroptice ale unor anilide ale acidului (+)-β-metilhidrocinamic. În vederea unor studii chiroptice au fost sintetizate 13 anilide ale acidului (+)-β-metilhidrocinamic cu următorii substituenţi la nucleul fenilic al aminei: H, 4-CH_3, 4-OCH_3, 4-OH, 4-Br, 4-NO_2 (A), 2-CH_3 (B), 2-OCH_3, 2-OH, 2-Cl, 2-Br, 3-OH, 3-NO_2 şi s-au determinat spectrele lor în UV şi de dicroism circular (DC). Cu excepţia compuşilor A şi B, toţi compuşii prezintă efecte Cotton (EC) pozitive în domeniul 210–240 nm. Poziţia şi mărimea EC nu este corelată cu proprietăţile donor-acceptor ale anilidelor substituite în poziţia *para*. EC observate se explică prin interacţiunea dintre cromoforii anilidic şi aromatic într-una din conformaţiile de energie joasă posibile, ceea ce se argumentează prin absenţa EC la anilidele acizilor (+)-2-metilbutiric şi (+)-3-metilvalerianic în care interacţiuni de tipul menţionat nu pot exista şi lipsei de interacţiune în B din cauza dispariţiei cromoforului anilidic datorită împiedicării sterice. În ceilalţi derivaţi orto-substituiţi, acest fenomen nu are loc întrucît formarea unei legături de hidrogen dintre protonul amidic şi substituent menţine grupa amido şi nucleul aromatic coplanare.

DEMYANOVICH, V. M. şi POTAPOV, V. M., Croat, Chem. Acta, **62**, nr. 2B, aug. 1989, p. 359–368.

I.A.

Dependența transaminării asimetrice a acidului fenilpiruvic cu ajutorul piridoxaminei în prezență de β-ciclodextrină de natura ionilor metalici prezenți. Reacția din titlu s-a studiat în mediu apos neutru urmărind mersul ei prin spectre în UV și de dicroism circular. Analiza cinetică a permis obținerea de constante de viteză pseudounimoleculare. S-a constatat că, în condițiile studiului, prezența ionilor de Zn^{2+} și Co^{2+} duce preferențial la formarea complexului aldiminic al L-fenilalaninei (L-Phe), Cu^{2+} — la formarea complexului D-Phe, iar Ni^{2+} și Pd^{2+} — numai la obținerea produsului racemic. Inducția asimetrică în condițiile descrise este de proporție redusă (puritați optice: Zn^{2+} și Co^{2+} — 5%, Cu^{2+} — 15—22%), însă datele obținute arată că complecși cu metalele tranziționale pot avea un rol în orientarea reacției asimetrice. Se propune un mecanism bazat pe ipoteza formării unor complecși de incluziune ale complexului cetiminic cu β-ciclodextrina, cu participarea grupei fenil din acidul fenilpiruvic, care funcționează ca un auxiliar chiral și în care stereoselectivitatea se realizează printr-o interacțiune specifică a ionilor OH din ciclodextrină cu ionul de metal.

CASELLA, L., GULLOTTI, M., PIEMONTESI, F. și PINTAR, A., Croat. Chem. Acta, **62**, nr. 2B, aug. 1989, p. 351—358.

I.A.

Încercare de preparare diastereoselectivă a (2S)-1-(3-mercapto--2-metil-1-oxopropil)-L-prolinei (Captopril) și a unor analogi structurali și proprietățile lor chiroptice. În vederea eliminării fazelor de separare a unor diastereoizomeri sau de scindare de racemați, prezente în metodele cunoscute de obținere a Captoprilului (C), s-a încercat obținerea sa prin ciclizarea N-metacriloil-S-tiolo-L-prolinei (MST) prin adiție intramoleculară diastereoselectivă cu obținerea de (4S, 9aS)-hexahidro-4-metil-[1H, 5H]-pirolo[2,1-c]-[1,4]tiazepin-1,5-dionă (HTD), care, prin hidroliză, formează C. În vederea caracterizării stereochimice a intermediarilor și produselor de sinteză s-au determinat spectrele ^{13}C-RMN și de dicroism circular (DC) pentru C, ale diastereoizomerului său 2'R, ale derivaților S-acetilați ai celor două produse, ale MST și ale celor doi diastereoizomeri (4S, 9aS)-HTD (A) și (4R, 9aS)-HTD (B). Datele ^{13}C-RMN arată că C, MST și N-acetil-L-prolina prezintă un raport de conformații E/Z de circa (15—30):(70—85). Studiul DC ale A și B arată că în ambii compuși conformațiile ciclurilor de șapte sînt practic identice, fapt explicat și prin considerente teoretice. Încercările de ciclizare a MST liber sau ca sare de sodiu, sub acțiunea eteratului de BF_3 în diferiți solvenți, sau în dimetilsulfoxid fără acid Lewis adăugat, au dat în toate cazurile randamente scăzute (global A + B sub 30%), precum și o diastereoselectivitate redusă, în favoarea diastereoizomerului B nedorit, în exces de pînă la 20%.

SNATZKE, G., DECORTE, E., KOVAČ, T., MOIMAS, F., HABUŠ, I. și SUNJIC, V., Croat. Chem. Acta, **62**, nr. 2B, aug. 1989, p. 325—338.

I.A.

Sinteza [2,2]paraciclofanului printr-o reacție de eliminare Hofmann; un studiu cinetic al reacției în mediu omogen. S-a urmărit sinteza [2,2]paraciclofanului folosit pentru fabricarea de acoperiri de protecție foarte rezistente, prin reacția hidroxidului de (*p*-metilbenzil) trimetilamoniu (QOH) cu NaOH în soluții apoase concentrate. Prin determinări experimentale ale conținuturilor de QOH prin absorbția în UV, completate cu calcule bazate pe modele de estimare de parametri cunoscute, s-a trasat diagrama de fază QOH-NaOH—H_2O, constatîndu-se că există un domeniu în care fazele nu sînt miscibile. Cinetica și selectivitatea reacției dintre QOH și NaOH s-au studiat separat în regiunea bogată în QOH („Q"), în cea bogată în NaOH („Na") și în regiunea diluată („D"), toate fiind omogene, la temperaturi de 70—110°C. Alături de [2,2]paraciclofan (PCP), din reacție rezultă alcool *p*-metilbenzilic și eterul său, *p*-metilbenzaldehidă, un trimer ciclic și produse polimere. Sinteza PCP are loc în oricare din mediile omogene menționate. Viteza de reacție este cu mult mai ridicată în „Na", probabil datorită unor efecte de solvatare, însă selectivitatea obținerii PCP este sensibil mai bună în celelalte domenii: 11% în „Na" (23% în prezența unui inhibitor de polimerizare), dar 28%, respectiv 35%, în „Q" sau „D". În ultimele domenii, însă, reacția are o viteză mult prea mică pentru ca să poată fi folosită în scopuri preparative. În concluzie, nici una din condiții nu poate sta la baza unei sinteze industriale a PCP.

BELTRAME, P., BELETRAME, P. L., CARNITI, P., DELOGU, P. PINA, C. și ZURETTI, G., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 8, aug. 1989, p. 1125—1130.

I.A.

Solubilitatea L-izoleucinei în soluții apoase neutre sau acide și izolarea aminoacidului din acestea. L-Izoleucina (L-Ile) este unul din aminoacizii esențiali produs industrial prin metode biosintetice. Izolarea și purificarea sa din mediile de fermentație presupune repetate procese de cristalizare și recristalizare. Pentru a îmbunătăți randamentele în aceste etape ale obținerii L-Ile, s-a studiat solubilitatea ei în diverse condiții. S-a stabilit o ecuație adecvată reprezentînd dependența solubilității L-Ile de temperatură, datele diferind sensibil de cele publicate anterior (1935), probabil datorită purității insuficiente a aminoacizilor izolați în trecut. S-a constatat că prezența HCl are un efect semnificativ asupra solubilității L-Ile („sol"). La concentrațiile mici de HCl (c-HCl), solubilitatea scăzută este determinată de predominarea formei ambionice în mediu. Odată cu creșterea c-HCl crește și „sol", datorită trecerii aminoacidului în forma acidă mai solubilă, atingîndu-se un maxim corespunzător solubilității acestei forme. La creșterea în continuare a c-HCl solubilitatea scade ca urmare a unui efect de salifiere prin efectul de ion comun precipitînd L—Ile-HCl—H_2O. Un efect analog se poate realiza și cu săruri ai HCl, însă în acest caz scăderea de solubilitate a L-Ile depinde și de natura cationului. În cazul izolării L-Ile din mediile de fermentație este mai avantajoasă adiția de NaCl la soluții ce conțin L-Ile și o cantitate limitată de HCl (30% și, respectiv, 8,5% în greutate) întrucît în acest fel nu se mai adaugă apă cu agentul de precipitare.

ZUMSTEIN, R. C. și ROUSSEAU, R. W., Ind. Eng. Chem. Res. **28**, nr. 8, aug. 1989, p. 1226—1231.

I.A.

Electrocarboxilare reductivă prin intermediul unor complecși cu cloroformiat de etil. Pe baza unor studii prin ^1H-RMN a comportării acridinei, 2,3-dimetilchinoxalinei, 2-metilchinoxalinei, izochinolinei, 3-metilizochinolinei, 2-metilpiridinei și 3-metilchinolinei, precum și a altor heterociclii la adăugare de $ClCOOC_2H_5$ (CFE), s-a arătat că procesul este însoțit de formarea unui complex al CFE cu heterociclul, legătura donoare provenind de la atomul de azot; acest lucru se poate dovedi și printr-o metodă ciclo-voltametrică. Complexul este în echilibru cu forma ionică. Reducerea cationului duce, prin acceptarea succesivă a doi electroni, mai întîi la un radical (I), apoi la un anion (II). Reacția cu un proton din mediu duce la dihidro-N-etoxicarbonilarea substratului, cu reducerea sistemului heteroaromatic. Procese paralele ce pot avea loc sînt dimerizarea I și substituția unei a doua molecule de CFE cu II. Formarea diferitelor produse depinde de natura substratelor.

HESS, U. și SCHULZE, M., Z. Chem., **29**, nr. 6, iun. 1989, p. 211—212,

I.A.

O nouă variantă de sinteză a 1-aril-3-acilureelor. În cadrul unor încercări de a obține în mod avantajos noi derivați substituiți de uree utilizabili ca ierbicide sau insecticide s-au sintetizat zece compuși cu structură de 1-aril-3-aciluree (AAU). Prin reacția unor amide cu sulfură de carbon rezultă diesteri ai acidului aciliminoditiocarboxilic. Încălzirea acestora preferențial cu aniline 2,6-dihalogensubstituite sau heterociclice, în acid acetic glacial, duce la AAU corespunzătoare. Intermediar se formează, prin eliminarea unui mol de metilmercaptan, derivați de 3-acilizotiouree, reacția cărora cu CH_3COOH duce la eliminarea celui de al doilea mol de CH_3SH, prin substituție cu ion acetat la azotul iminic. În cursul prelucrării, intermediarul format hidrolizează ducînd la AAU, cu randamente de 55—78%. Formarea acestor compuși a fost dovedită prin sinteza lor independentă din amida acidului carboxilic cu arilizocianatul substituit în mod corespunzător.

RICHTER, M., RICHTER, W. și PALLAS, M., Z. Chem,. **29**, nr. 6, iun. 1989, p. 204—205.

I.A.

O sinteză simplă a 1-aril-2,6-di(arilamino)-pirid-4-onelor. În continuarea studiilor privind folosirea bis(2,2-diclorvinil)-cetonei (BDC) ca materie primă pentru sinteze organice s-a reuşit obţinerea unor 1-aril-2,6-di(arilamino)-pirid-4-one (AAP) din BDC şi un exces de anilină, *o*-, *m*- sau *p*-toluidină, *o*- sau *p*-anisidină, *m*- sau *p*-cloranilină sau *p*-bromanilină, într-o singură fază în mediu protic (de exemplu metanol), la temperatura camerei sau la reflux. Intermediar rezultă N^1 ,N^2-difenil-4,4-diclor-2-hidroxibuta-1,3-dien-1-carbamidină (DHDC), care poate fi şi izolată în anumite condiţii şi pentru care datele spectrelor în IR şi ^{1}H-RMN arată că predomină structura amidică faţă de cea tautomeră de aminal. DHDC poate fi transformată prin tratarea cu aminele corespunzătoare în AAP. Structura asimetrică a DHDC este dovedită prin prezenţa fragmentului $Cl_2C{=}CH{-}CO{-}$ în spectrul de masă al substanţelor. Structura AAP reiese din spectrele în IR, H-RMN şi de masă. AAP sînt relativ uşor solubile în solvenţi organici protici şi puţin solubile în solvenţi aprotici în concordanţă cu caracterul lor polar.

SCHROTH, W., SCHMIEDL, D., SPITZNER, R. şi ZIEMANN, K., Z. Chem., **29**, nr. 7, iul. 1989, p. 251–252

I.A.

O nouă sinteză a 2-dialchilomino-4-ariltiazolilor. Deşi din datele de literatură reiese că α-tiocianatoacetona nu duce la derivaţi tiazolici prin interacţiunea cu amine secundare, s-a găsit că la încălzirea α-tiocianatoacetofenonei nesubstituite sau substituite (*p*-Br, *p*-CH_3, *p*-NO_2, *o*,*p*-Cl_2), cu săruri de amine secundare ca pirolidina, piperidina, dimetilamina sau morfolina, în etanol, se obţin 2-dialchilamino-4-ariltiazoli cu randamente de 48–76%. Sărurile pot fi folosite ca atare sau obţinute in situ. S-au folosit acizii acetic, propionic sau benzoic; acizii mai tari sau realizarea reacţiei în absenţa acizilor împiedică total sau parţial formarea derivaţilor tiazolici.

TELLER, J., DEHNE, H. ZIMMERMANN, Th., FISCHER, G. W. şi OLK, B., Z. Chem., **29**, nr. 7, iul, 1989, p. 255.

I.A.

Reacţii efectuate cu carbonat de metil; un procedeu simplu de preparare a cafeinei. În cadrul unor studii vizînd înlocuirea unor materii prime foarte toxice cu altele mai puţin periculoase s-a studiat carbonatul de metil (CM) ca agent de metilare capabil să înlocuiască dimetilsulfatul (DMS) sau CH_3J. Se indică date comparative ale toxicităţilor orale, prin inhalare şi cutanate pentru CM şi DMS. Cafeina (Cf) se obţine de obicei prin metilarea xantinei, teobrominei sau teofilinei cu DMS sau alţi agenţi de metilare. Metilarea acestor materii prime cu CM în dimetilformamidă în prezenţa eterului 18-coroană-6, la 90°C, timp de 12 ore, duce la Cf cu randamente de 74%, 78% şi, respectiv, 67%.

JANSEN IN DE WAL, H. şi LISSEL, M., Z. Chem., **29**, nr. 7, iul. 1989, p. 253–254.

I.A.

Studiul chimic şi cinetic al oxidării omogene în fază gazoasă a alcanilor uşori. O punere la punct bibliografică asupra oxidării în fază gazoasă omogenă a alcanilor uşori arată că, deşi există un număr mare de lucrări, inclusiv în cazul izobutanului, o serie mare de probleme sînt nerezolvate, astfel că scrierea unei scheme de reacţie este dificilă. Pentru a obţine date experimentale mai sigure s-a întreprins un studiu al oxidării omogene a izobutanului într-un sistem static convenţional, la 310 şi 340°C şi presiune subatmosferică. Scopul principal al acestui studiu este de a pune în evidenţă produsele principale de reacţie. Pentru a interpreta aceste observaţii, s-a propus un mecanism radicalic în lanţ, bazat pe produsele primare şi s-au estimat constantele de viteză ale etapelor elementare. Este posibil să se pună în evidenţă două căi preponderente de reacţie, una care conduce la formarea izobutenei şi alta care conduce la formarea oxidului de izobutenă.

VOGIN, B., BARONNET, F. şi SCACCHI, G., Can. J. Chem., **67**, nr. 5, mai, 1989, p. 759–772.

T.S.

Cu privire la corelaţia dintre concentraţia critică de NaOH, grosimea efectivă a diafragmei şi randamentul de curent pentru NaOH la procesul de electroliză a clorurii alcaline după procedeul cu diafragmă. La procedeul de electroliză a clorurilor alcaline în electrolizoare cu diafragmă, o parte esenţială a electrolizorului o reprezintă diafragma. La evaluarea unor rezultate experimentale obţinute timp îndelungat cu electrolizoare de laborator, autorii au găsit că, sub premisa unor consideraţii cu privire la domeniul de concentraţii de NaOH peste aşa-numita „concentraţie critică", caracteristică fiecărei diafragme, există corelaţii între concentraţia critică de NaOH, grosimea efectivă a diafragmei şi randamentul de curent, corelaţii care concordă satisfăcător cu rezultatele experimentale obţinute. S-a stabilit că concentraţia critică de NaOH creşte odată cu grosimea efectivă a diafragmei pînă la valoarea 3,55 mol NaOH/l. Peste concentraţia critică de NaOH, scade randamentul de curent conform relaţiei (deduse din legea lui Faraday):

$$\gamma = \sqrt{-\frac{C_c}{C}}$$

unde C reprezintă concentraţia de NaOH în catolit, iar C_c – concentraţia critică de NaOH. Sînt discutate diferite concluzii cu privire la regimul de concentraţii în electrolizoare cu diafragmă tehnice.

PROFT, R., KLATT, B. şi HORX, M., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 7, iul·1989, p. 284–287.

E.B.

Repartizarea grupelor de substanţe şi indivizi la separarea de aromatice — nearomatice prin extracţia lichid — lichid într-o instalaţie industrială. Etapa de extracţie din instalaţia AREX pentru obţinerea de aromatice de înaltă puritate din domeniul de fierbere pentru $C_6 - C_9$ din fracţiunea de benzine de piroliză hidroaromatice, de la VEB „Otto Grotewohl" Böhlen (R.D.G.), este formată din două extractoare cu disc rotativ de circa 25 m înălţime şi 3,2 m diametru interior. Scopul cercetărilor autorilor a fost analizarea unor probe de profil din ambele părţi ale extractorului, în privinţa compoziţiei lor, şi cercetarea repartiţiei diferitor grupe de substanţe (parafine normale şi izoparafine, naftene şi aromatice), cît şi a unor indivizi în diferite secţii ale extracţiei lichid – lichid în vederea lămuririi proceselor de transfer de masă care se desfăşoară. Cercetările au fost efectuate cu ajutorul cromatografiei capilare de gaze. De asemenea s-a urmărit stabilirea compoziţiilor diferitor fluxuri de produse din partea de extracţie şi cea de rectificare ale instalaţiei, ca bază pentru o bilanţare a grupelor de substanţe. Rezultatele obţinute cu instalaţia, în funcţionare continuă şi stabilă din 1981, au dovedit că procedeul AREX este un proces care poate fi uşor stăpînit, caracterizat prin mare flexibilitate şi adaptabilitate în diferite condiţii de funcţionare. Valorile mari pentru aromaticele pure – benzen şi toluen – permite izolarea unui maxim de produse valoroase din materia primă (benzine de piroliză hidrorafinate).

KISAN, W., WEHNER, K. şi LEICHSENRING, S., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 7, iul. 1989, p. 280–283.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Cercetări cu privire la hidrogenarea catalitică a nitrobenzenului prin măsurarea potenţialului electrochimic redox. La hidrogenarea nitrobenzenului la anilină, în proces continuu, concentraţia substratului se găseşte în domeniul p.p.m., ceea ce îngreunează cercetările cu privire la cinetica de reacţie în domeniul de concentraţii industriale relevante cît şi reglarea şi dirijarea procesului tehnologic. Autorii au cercetat hidrogenarea în fază lichidă a nitrobenzenului într-un reactor de laborator cu funcţionarea semicontinuă, folosind un catalizator de nichel. Desfăşurarea reacţiei a fost urmărită prin măsurarea potenţialului electrochimic al catalizatorului. S-a putut stabili o corelaţie între concentraţia de nitrobenzen şi potenţialul de electrod, ceea ce confirmă că adsorbţia nitrobenzenului este dominantă în comparaţie cu alte com-

ponente. S-au obținut și date experimentale cu privire la viteza de reacție stabilită în funcție de potențial, respectiv de concentrația de nitrobenzen. Viteza de reacție corespunde cu cea publicată anterior de autori, cu luarea în considerație a temperaturii, presiunii, cît și a temperaturii de reducere. Corelația găsită formează baza pentru aplicarea măsurătorilor de potențial pentru măsurători de cinetică de reacție și pentru reglarea procesului.

GEIKE, R., ALSCHER, G., KINZA, H. și TURK, F., Chem. Tech, (Leipzig), **41**, nr. 7, iul. 1989, p. 301–303.

E.B.

Oxidarea 2,4-di-*t*-butilfenolului cu peroxid de hidrogen, catalizată de complecși de bis(etilendiamino)cupru(II). Într-o publicație anterioară, autorii au prezentat autoxidarea fenolilor cu oxigen molecular, catalizată cu complecși bis(N-alchiletilendiamino)cupru(II) (notație prescurtată: Cu(II) $(N\text{-Ren})_2$, R reprezentînd o grupă alchil) și au stabilit că cei mai activi sînt complecșii derivați din eni împiedicați steric în jurul atomului de azot. În prezenta lucrare, se discută oxidarea 2,4-di-*t*-butilfenolului (*I*) de către H_2O_2 în metanol, în prezența unor complecși de bis(etilendiamino)cupru (II), notați prescurtat $Cu(II)(en)_2$. În comparație cu oxigenul molecular, H_2O_2, este un oxidant mai puternic și are o mai bună capacitate de coordinare la cupru(II). Au fost investigați complecși de cupru(II) de la o serie de eni avînd substituenți N-alchil sau C-alchil, pentru a se putea constata în ce măsură ligandul influențează oxidarea fenolului *I*. S-a constatat că numai en și C-alchil eni care nu au nici un substituent N-alchil formează complecși de cupru (II) activi la oxidare. Complecșii stabili de Cu(II) $(en)_2$ rezultați prin adăugarea de H_2O_2 manifestă o nouă absorbție la 340 nm, atribuită complecșilor Cu(II)-en-H_2O_2 (1:2:1). Se consideră că complecșii cvadrupli Cu(II)-en-fenol *I*-H_2O_2 (1:1:1:1) sînt intermediarii-cheie pentru oxidarea lui *I*, și nu produse de descompunere ale H_2O_2. Se discută mecanismul de reacție și se deduce o expresie pentru viteza de reacție, care concordă cu expresia semiempirică dedusă din studii cinetice.

KUSHIOKA, K., TANIMOTO, I. și MARUYAMA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 4, apr. 1989, p. 1147–1153.

E.B.

Utilizarea *p*-metilimidazolului drept catalizator al reacției de poliadiție a poliesterdiolilor la toluilendiizocianat în mediu de solvenți organici. S-a efectuat un studiu comparativ al efectului catalitic al 2-metilimidazolului (MI) — produs polonez — și al 1,4-diazabiciclo [2,2,2] octanului (DABCO) — produs S.U.A. — catalizator clasic al reacțiilor de tipul menționat, în sinteza poliuretanilor prin poliadiția toluilendiizocianatului (TDI), fabricat în Polonia, cu raportul de izomeri 2,4- și 2,6- de 80:20, la trei tipuri de poliesterdioli sintetizați din acid adipic și etilenglicol, 1,4-butilenglicol și 1,6-hexilenglicol. Poliesterglicolii menționați au avut masa moleculară în jur de 2000. S-a lucrat în mediu de toluen. Eficacitatea catalizatorilor s-a evaluat prin determinarea vitezei de dispariție a grupelor NCO din amestecul de reacție prin metoda spectrofotometrică în IR. Pe baza rezultatelor obținute, s-a constatat că cei doi catalizatori au activitate similară în condițiile de sinteză cercetate. Grupele carboxi libere din poliesterdioli leagă MI care devine deci activ numai în cantitatea care depășește echivalentul de aciditate al poliesterdiolului folosit.

MENES, J. și KUJAWA-PENCZEK, B., Polimery, **34**, nr. 4, apr. 1989, p. 158–160.

T.A.

Obținerea polifenilensulfurii electroconducătoare prin dopare cu trioxid de sulf. Se descrie sinteza polifenilensulfurii (PFS) prin policondensarea *p*-diclorbenzenului cu sulfură de sodiu în mediu de N-metilpirolidonă, fără catalizator sau catalizată cu acetat de litiu. Probele obținute s-au caracterizat cu ajutorul analizei elementare, spectrelor în IR și difracției de raze X. PFS nedopată are excelente proprietăți electroizolante. În scopul obținerii polimerului electroconducător, probele sintetizate s-au dopat într-o instalație specială. După vidarea acesteia împreună cu probă la o presiune remanentă de ordinul $1 \cdot 10^{-4}$Pa, timp de 3 ore, a urmat doparea timp de 1–120 min, la temperatura camerei, cu vaporii saturați de SO_3 avînd presiunea de circa 18 kPa, obținuți din oleum 65%. În final, instalația s-a degazat timp de 10–70 min, pentru îndepărtarea SO_3 pînă la valoarea constantă a conductibilității probei de polimer dopat. Lucrînd cu probe sub formă de plăci de grosime relativ mare și cu material cu un grad ridicat de cristalinitate s-a putut realiza o conductibilitate de cel mult $1 \cdot 10^{-3}$Scm^{-1}, mai bună în comparație cu unele materiale comerciale similare, dar nu s-au atins valorile realizate la doparea cu SO_3 a foliilor amorfe de PFS.

JURGA, J., HRUSZKA, P. și HANCZAK, H., Polimery, **34**, nr. 4, apr. 1989, p. 165–168.

T.A.

Aminarea metanolului pe catalizator zeolitic ZSM-5. S-a cercetat în laborator aminarea metanolului în prezența catalizatorului ZSM-5 în vederea determinării parametrilor optimi care să asigure randamente ridicate în mono- și dimetilamină cu pierderi minime de materii prime — sub 5%. S-au prezentat conversia metanolului și selectivitatea procesului în funcție de temperatură, presiune, timp de contact, raport molar CH_3OH/NH_3 și încărcarea catalizatorului. S-a găsit că la aminarea metanolului folosind drept catalizator zeolitul ZSM-5, la o temperatură de 680–720 K și la presiunea de 2,5–3,0 MPa, se pot realiza conversii mai ridicate ale metanolului la mono- și dimetilamină și pierderi mai mici de materii prime și se reduce formarea de trimetilamină, eter dimetilic și alte produse nedorite, în comparație cu procedeul industrial actual în care se folosește catalizatorul clasic pe bază de alumină. Pe baza studiului efectuat s-a presupus că în timpul aminării metanolului are loc reacția unuia dintre produsele formate — eterul dimetilic — cu dimetilamină formîndu-se metanol și trimetilamină, reacție favorizată de presiuni ridicate. Această presupunere a fost confirmată prin lucrările experimentale efectuate. Catalizatorul studiat ar permite și sinteza etilaminei din alcool etilic și amoniac realizîndu-se o economie de etilenoxid, produs deficitar în Polonia.

KOTOWSKI. W., DILCHER, H., ZAMOROWSKA-BIERNACIK, S. și MAZUR, J., Przem. Chem., **68**, nr. 4, apr. 1989, p. 160–162.

T.A.

Săruri ale N-fosfonometilglicinei cu amine alifatice etoxilate ca ierbicide cu eficacitate ridicată. S-a studiat posibilitatea obținerii de noi ierbicide eficiente, derivați ai unui ierbicid cunoscut avînd ca substanță activă N-fosfonometilglicină (FMG). S-a găsit că sărurile FMG cu diferite amine alifatice etoxilate dau rezultate bune în combaterea buruienilor, mai ales a pirului. Pe baza experimentării fazelor de sinteză, condiționare și a testărilor biologice, s-a constatat că proprietățile optime biologice și de aplicare le au sărurile utilizate sub formă de preparate lichide în care raportul molar FMG/amină este de 1:1,5, iar amina folosită conține în medie 5 grupe etoxi în moleculă. Doza eficace minimă de preparat în combaterea pirului, aplicată în condiții optime, poate fi de 10 l/ha ceea ce corespunde la 1 kg/ha substanță activă. În Polonia este brevetat un ierbicid pe bază de FMG, denumit comercial Perzocyd 10 lichid care se fabrică la scară pilot.

BAKUNIAK, E., KOPERSKA, M., KUBIAK, Z., KWIATKOWSKI, M., WALCERZ, L. și ZIMINSKA, Z., Przem. Chem., **68**, nr. 4, apr. 1989, 172–174.

T.A.

Proprietăți antistatice ale metilsulfaților cuaternari de amoniu cu un radical alcoxi-p-hidroxipropil. Prin cuaternizarea aminelor terțiare, și anume a dimetil-, dietil- sau di-(2-hidroxietil)-aminelor, în care cel de-al treilea substituent este o grupare 3-alcoxi-2-hidroxipropil, cu dimetilsulfat, s-au sintetizat 18 săruri de amoniu în care gruparea alcoxi conține un alchil C_8–C_{18}. S-au cercetat proprietățile antistatice ale substanțelor obținute, sub formă de soluții în cloroform, la aplicarea acestora pe folii de polietilenă de joasă densitate, de grosime 0,25 mm. Din măsurătorile efectuate privind timpul de înjumătățire a sarcinii electrostatice, potențialul indus și rezistența de suprafață s-au tras următoarele concluzii: activitatea antistatică a sărurilor cercetate scade cu lungirea catenei radicalului alchil din gruparea alcoxi; dintre ceilalți substituenți la azot, rezultatele cele mai bune le dau

grupele hidroxietil, urmînd grupele metil şi apoi etil; toate sărurile cuaternare de amoniu studiate au manifestat proprietăţi antistatice considerabil mai bune în comparaţie cu cele ale aminelor corespunzătoare.

POZNIAK, R., PASTERNAK, A. şi DUL, M., Przem. Chem., **68**, nr. 4, apr. 1989, p. 175 – 177 T.A.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Obţinerea de silice foarte fin dispersată din soluţii de metasilicat de sodiu în mediu de solvent organic. În vederea obţinerii în condiţii optime de silice foarte fin dispersată sub formă de particule sferice, folosită ca material de umplutură pentru cauciuc, s-au cercetat parametrii de precipitare a acesteia în prezenţă de solvenţi organici ca acetona, alcoolul propilic sau metilic. Precipitarea s-a efectuat prin dozarea concomitentă a solventului şi agentului acid într-un reactor termostatat de 1500 cm^3, cu agitare, în care s-a introdus soluţia de metasilicat de sodiu preparată dintr-o silice reziduală. Produsele obţinute s-au caracterizat prin densitate în vrac, capacitatea de adsorbţie a apei, dibutilftalatului şi uleiului de parafină şi prin suprafaţa specifică; ele au fost de asemenea testate ca materiale de umplutură pentru amestecuri de cauciuc pe bază de cauciuc butadien – stirenic. În urma analizei rezultatelor obţinute ca parametrii optimi se recomandă: concentraţia de SiO_2 în soluţia de plecare – 2,5%; solvent – alcool propilic sau eventual metilic; agentul acid – CO_2, la folosirea acidului sulfuric sau clorhidric obţinîndu-se rezultate inferioare; temperatura de reacţie – 40 – 50°C; *p*H-ul final 6 – 7. S-a constatat că debitele de dozare a solventului şi CO_2 joacă un rol important: pentru instalaţia de laborator menţionată debitele optime au fost de 5 – 6 ml/min şi, respectiv, 80 – 110 l/h.

KRYSZTAFKIEWICZ, A., Przem. Chem., **68**, nr. 4, apr. 1989, p. 183 – 185. T.A.

INGINERIE CHIMICĂ

Analiza şi sinteza unei instalaţii de producţie cu eficienţa energetică mărită. S-au cercetat posibilităţile de economie de energie termică într-o instalaţie de fabricare a sodei prin metoda Solvay. Ca sursă de recuperare a căldurii s-a utilizat leşia reziduală care se formează în cantitate de circa 10 m^3/t produs finit şi are temperatura de 90 – 95°C. S-au analizat şi s-au rezolvat cu ajutorul modelării matematice două variante de recuperare a căldurii: una a constat din modificarea regimului de schimb de căldură în operaţia de concentrare a soluţiei de $CaCl_2$ pe baza unui calcul de repartizare a căldurii într-o cascadă de schimbătoare de căldură, ţinîndu-se cont de tendinţa soluţiei de a forma cruste pe pereţii aparaturii de concentrare. A doua variantă a avut ca obiect generarea de abur tehnologic de 0,14 MPa prin recomprimarea vaporilor rezultaţi la concentrarea soluţiei de $CaCl_2$. Ambele variante s-au verificat experimental la scară pilot cu rezultate bune.

KREJCI, S., KOMURKA, J., GEMZA, E. şi KASPAR, J., Chem. Prům., **39**, nr. 4, apr. 1989, p. 177 – 182. T.A.

Noi aspecte cu privire la wake-ul din spatele bulelor asupra hidrodinamicii şi transferului de masă într-o coloană cu bule. Fenomenele wake (siaj) din spatele unor particule solide şi fluide, care se mişcă într-un lichid continuu, reprezintă un efect fluidodinamic de mare însemnătate pentru hidrodinamică şi transferul de masă şi de căldură în sisteme de dispersie cu două faze. Articolul reprezintă o analiză critică cu privire la datele din literatură publicate pînă în prezent referitoare la însemnătatea efectului wake pentru hidrodinamica şi pentru transferul de masă şi de căldură în sisteme de dispersie. Pe baza datelor din literatură şi a experienţelor proprii, autorii au încercat să analizeze influenţa efectului wake din spatele bulelor asupra hidrodinamicii unor coloane cu bule. În acest scop a fost concepută o nouă clasă de modele pentru descrierea curgerii şi amestecării fazei lichide într-o coloană cu bule, care ţine seamă de efectele hidrodinamice, esenţiale fizic. Analiza prezentată are caracter calitativ. Nu există îndoială ca prezenţa wake-ului din spatele bulelor poate influenţa considerabil procesul de schimb de masă din coloana cu bule, ceea ce poate fi explicat nu numai prin influenţa efectului asupra hidrodinamicii sistemului, adică şi asupra amestecării lichidului, deci şi asupra repartizării concentraţiei în coloană, ci, mai ales, prin influenţa directă a efectului asupra mecanismului procesului de transfer de masă, adică asupra mărimii suprafeţei de separaţie a fazelor şi a coeficientului de transfer de masă. Pentru continuarea analizei acestei probleme este necesară includerea transferului de masă între bulă, wake-ul din spatele bulei şi faza continuă înconjurătoare.

WASOWSKI, T. şi BLASS, E., Chem. Ing. Tech., **61**, nr. 7, iul. 1989, p. 519 – 530. E.B.

Influenţa concentraţiei de solide asupra comportării la funcţionare a hidrocicloanelor. Cu toată răspîndita aplicare a hidrocicloanelor în tehnologia chimică şi îmbogăţirea minereurilor, proiectarea acestora se bazează încă în mare parte pe relaţii empirice sau semiempirice, stabilite pe premise mai mult sau mai puţin simplificatoare cu privire la mecanismele de separare şi la situaţiile de curgere. Practic, toate procedeele de calculare cunoscute din literatură se referă la concentraţii mici de solide din suspensiile care trebuie separate, respectiv pe considerentul că particulele nu sînt influenţate reciproc şi nici de fluxul fazei continue. Cercetări experimentale au arătat, însă, că, în funcţie de geometria hidrociclonului, sistemul de produse şi condiţiile de funcţionare, trebuie să se ţină seamă de o influenţare a procesului de separare atunci cînd concentraţia de solide din suspensie trece de 0,1% (v/v). Autorii au efectuat cercetări experimentale sistematice cu privire la influenţa concentraţiei de solide din suspensii şi a raportului de curgere asupra pierderii de presiune şi a comportării la separare în hidrocicloane. Cercetările teoretice au condus la stabilirea unui model pentru calcularea întregii curbe pentru separarea fracţiunilor. Rezultatele obţinute cu acest model sînt în concordanţă cu datele experimentale stabilite pentru concentraţii de solide pînă la 23,7% (v/v).

BRAUN, Th. şi BOHNET, M., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 7, iul. 1989, p. 291 – 292. E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Separarea monogliceridei acidului oleic dintr-un amestec de gliceride cu ajutorul unui agent de extracţie supracritic. Monogliceridele ca şi amestecurile de mono- şi digliceride au dobîndit în ultimii ani o mare importanţă economică atît prin folosirea lor ca emulgatori cît şi în calitate de materii prime pentru sinteza unor emulgatori cu acţiune specifică. Metoda obişnuită de izolare a acestor substanţe din amestecuri este distilarea moleculară. Separarea unor componente puţin volatile din amestecuri prin extracţie cu gaze în regim supracritic prezintă avantajul că produsul nu este supus unei solicitări termice dăunătoare. Ca model s-a ales separarea monogliceridei dintr-un amestec tehnic de gliceride ale acidului oleic care a fost caracterizat print cromatografie de gaze. Ca agent de extracţie supracritic s-a folosit dioxidul de carbon, la care s-a adăugat propan ca substanţă de antrenare. S-au studiat echilibrele de faze ale componentelor sistemului la diferite temperaturi şi presiuni, reprezentate în lucrare prin triunghiuri Gibbs, factorii de separare a componentelor în diferite condiţii, ca şi densităţile fazelor lichide omogene din sistemele complexe studiate. Ca rezultat al analizei datelor termodinamice determinate, s-a putut construi o instalaţie de extracţie în contracurent a cărei schemă se dă în lucrare şi în care se foloseşte ca agent de extracţie supracritic un amestec de 55% propan şi 45% CO_2, la 40°C şi 120 bar. În aceste condiţii, monogliceridele se separă în blaz practic libere de di- şi trigliceride. În capul coloanei rezultă un produs ce conţine încă 10% monogliceride şi 70% digliceride; produsul poate fi îmbogăţit pînă la un conţinut de 90% digliceride. Pornind de la un amestec

care conţine 59% monogliceride, în instalaţia arătată rezultă un produs cu un conţinut de 99,5% monogliceride. În lucrare se dau şi elemente pentru calculul orientativ al preţului de cost.

PETER, S. şi ENDER, U., Fat Sci. Technol., **91**, nr. 7, iul. 1989, p. 260–266.

I.A.

Produsele secundare hexaclorurate din procedeul de clorurare în cazul unor compoziţii variabile ale materiilor prime şi ale diluantului. S-a cercetat clorurarea deşeurilor clorurate provenite de la diferite instalaţii industriale de clorurare a hidrocarburilor C_1-C_3, urmărindu-se formarea unor cantităţi minime de produse hexaclorurate nedorite. Pentru a putea lucra în reactoare adiabatice în care să se utilizeze pentru încălzire căldura degajată în reacţie, la materiile prime folosite s-a adăugat propenă şi un diluant. Din rezultatele obţinute a reieşit că atît conţinutul de propenă în substrat cît şi proporţia de produse de reacţie recirculate influenţează semnificativ cantitatea produselor hexaclorurate ce se formează. Reducerea concentraţiei de propenă şi mărirea cantităţii de tetraclorură de carbon în diluant duc la reducerea formării de hexaclorbenzen şi creşterea cantităţilor de hexacloretan şi hexaclorbutadienă, care se pot recircula în procesul de clorurare, unde ele se transformă în tetracloretilenă. Dependenţele stabilite între cantitatea de deşeuri formată şi compoziţia materiilor prime şi a diluantului pot fi folosite în instalaţii industriale în vederea reducerii cheltuielilor de producţie la fabricarea solvenţilor cloruraţi.

POKORSKA, Z., KRUEGER, A., ATAMANCZUK, B. şi DYRDA, B., Przem. Chem., **68**, nr. 3, mart. 1989, p. 121–122.

T.A.

Influenţa substanţelor insolubile în chinolină asupra comportării reologice a gudroanelor de cărbune. Este cunoscut că prezenţa substanţelor insolubile în chinolină împiedică folosirea gudroanelor de cărbune existente în Cehoslovacia pentru fabricarea cocsului cu anizotropie optică accentuată, destinat obţinerii materialelor uşor transformabile în grafit. În legătură cu aceasta s-au studiat proprietăţile reologice ale gudroanelor de huilă ce conţin cantităţi diferite de componente primare sau substanţe secundare – formate ca urmare a tratamentului termic la care se supune filtratul obţinut din gudroane, insolubile în chinolină. Se dă schema dispozitivului de filtrare sub presiune, caracterizarea gudronului brut, a filtrului şi turtei de pe filtru. Astfel, substanţele insolubile în chinolină se află în gudronul brut în proporţie de 11,8%, iar în filtrat – de numai 0,3%. Tratamentul termic al filtratului la temperaturi de 420–470°C duce la mărirea acestui conţinut la 3–47%. Sînt prezentate curbele de viscozitate a gudroanelor în funcţie de conţinutul în substanţe insolubile în chinolină. Studiul efectuat a demonstrat existenţa unor posibilităţi de folosire a gudroanelor cercetate, în scopul menţionat.

KOLONICNY, J., BURYAN, P. şi MACAK, J., Chem. Prům., **39**, nr. 4, apr. 1989, p. 193–196.

T.A.

Distrugerea completă a clorfluorcarburilor prin dehalogenare reductivă cu ajutorul naftalinei sodate. Distrugerea compuşilor ce conţin carbon, clor şi fluor, mai ales a celor volatili, prezintă o însemnătate ecologică deosebită dat fiind caracterul lor nociv atît pentru mediul din imediata apropiere, cît şi pe scara globală a planetei. Problema se pune cu atît mai acut cu cît producţia acestor substanţe a atins în ultimii ani tonaje imense. Autorii au arătat că metodele de distrugere reductive sînt cu mult mai sigure decît incinerarea oxidativă propusă anterior, din punctul de vedere al securităţii muncii, aplicabilităţii la orice scară, chiar şi redusă, unde se elimină problemele de transport şi ale excluderii apariţiei de HF sau F_2 ca substanţe periculoase. În ambele cazuri rezultă ioni de halogeni. Totuşi, metoda reductivă este mai costisitoare, deşi prin sisteme raţionale de recirculare sau de modificări tehnologice care se întrevăd şi constituie obiectul unor studii în continuare, cheltuielile de distrugere ar putea fi reduse considerabil. S-a studiat dehalogenarea freonului 113 (1,1,2-triclor-1,2,2-trifluretan) prin tratarea cu naftalină sodată (NS), în proporţie de 1,5 echivalent/atom de halogen, în soluţie de tetrahidrofuran (THF), în funcţie de temperatură şi timp. S-a constatat că la 0°C şi timp peste 100 min declorurarea este totală, iar defluorurarea atinge 93%. Cu creşterea temperaturii creşte şi gradul de defluorurare fără a ajunge însă să fie total. La mărirea concentraţiei NS pînă la 1,2 M şi folosind şi un adaos de 10% tetraglim, la 150°C şi în 50 min se realizează o dehalogenare totală. Se propune un mecanism al procesului. Procedeul s-a aplicat cu succes şi la freon 113 gazos, la freon 12 (clordifluormetan) şi freon 22 (diclordifluormetan). Se descrie o instalaţie la scară redusă pentru tehnologia propusă; THF şi naftalina se recuperează prin distilare, reziduul se dizolvă în uleiuri minerale ieftine (eventual deşeuri), din care NaF şi NaCl se îndepărtează prin spălare cu apă, iar uleiul rămas lipsit de compuşi halogenaţi se distruge prin ardere în mod obişnuit.

OKU, A., KIMURA, K. şi SATO, M., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 7, iul. 1989, p. 1055–1059.

I.A.

PETROCHIMIE

Aspecte tehnologice în obţinerea MTBE. Reacţia de obţinere a metil *t*-butileterului este exotermă, controlată de echilibrul termodinamic şi se efectuează de obicei în fază lichidă, în cataliză acidă. Conversia reactanţilor (izobutenă şi metanol) este funcţie de temperatura de reacţie – cu cît temperatura de reacţie este mai joasă cu atît conversia este mai ridicată – dar trebuie să asigure un regim cinetic ridicat. Un parametru fundamental în proiectarea reactorului este controlul temperaturii, care este realizat prin eliminarea căldurii de reacţie. Alegerea tipului adecvat de reactor dintre variantele existente (adiabatic, adiabatic cu răcire prin recircularea externă a produselor izoterme) este funcţie de valoarea dorită a conversiei de concentraţia izobutenei în alimentare şi de alte variabile, cum este concentraţia de produse secundare.

PELIZZA, F., Riv. dei Comb,. **43**, nr. 1, ian. 1988, p. 13–19.

T.A.

COROZIUNE

Eficienţa unor coloranţi azoici la întîrzierea dizolvării aluminiului în acid clorhidric. A fost studiat mecanismul acţiunii de inhibare a unor molecule de coloranţi azoici asupra coroziunii aluminiului în soluţii de acid clorhidric. În acest scop au fost testaţi unii 4-fenilazopirazoli *m*-substituiţi, şi anume 4-fenilazo-1-fenil-3-metil-5-clorpirazol, 4-(*m*-tolilazo)-1-fenil-3-metil-5-clorpirazol, 4-(*m*-clorfenilazo)-1-fenil-3-metil-5-clorpirazol şi 4-(*m*-metoxifenilazo)-1-fenil-3-metil-5-clorpirazol. Studiul a fost efectuat cu ajutorul a trei tehnici diferite: metoda termometrică, metoda pierderii de greutate şi metoda gazometrică. Valorile eficienţei la coroziune calculate după aceste tehnici sînt în bună concordanţă. S-a constatat că viteza de coroziune variază în funcţie de temperatură, concentraţia şi natura inhibitorului. Ordinea de descreştere a eficienţei la inhibare este: $H > CH_3 > Cl > OCH_3$. Aceeaşi ordine a fost constatată şi la descreşterea valorilor *pK*. Este discutat mecanismul acţiunii de inhibare a compuşilor menţionaţi. Se consideră că inhibitorii sînt adsorbiţi pe suprafaţa aluminiului, adsorbţia urmînd izoterma de adsorbţie Langmuir. Au fost calculaţi şi discutaţi parametrii termodinamici pentru adsorbţia inhibitorilor pe suprafaţa aluminiului în HCl 2M conţinînd 10^{-5} M inhibitor.

FOUDA, A. E.-A. E.-S., ABU-EL-NADER, H., MOUSSA, M. N. E.-D. SHEHATA, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 12, dec. 1988, p. 4411–4416.

E.B.

Constatări făcute la măsurătorile de coroziune după principiul de rezistenţă. Începînd din 1984 au fost efectuate măsurători de coroziune cu ajutorul dispozitivului polonez PMK-5, în diferite condiţii, în laboratoare şi instalaţii industriale. În articol sînt descrise experienţe şi rezultate obţinute cu acest dispozitiv, bazat pe principiul de rezistenţă. Experienţele au fost efectuate în sisteme de apă de răcire şi de alte ape industriale, în instalaţii de generare şi de prelucrare de gaze şi pe structuri de oţel îngropate. Se discută în mod special relaţiile dintre sensibilitatea de măsurare şi durata de serviciu a diferi-

telor tipuri de sonde de măsurare, funcţie de condiţiile lor de funcţionare (mediu, temperatură, presiune etc.).

QUEITSCH, W. şi LORENZ, F., Korrosion, 19, nr. 6, 1988, p. 287–297.

A.W

DIVERSE

Hidrogenarea reziduurilor organice. După cîţiva ani de studii a fost descoperită o cale de recirculare a reziduurilor care conţin materiale plastice neutilizabile pînă acum. Aceste reziduuri pot fi transformate în uleiuri valoroase prin tratarea cu hidrogen la temperaturi şi presiuni ridicate, cum au dovedit rezultatele experimentale obţinute în testele de laborator şi la scară pilot. Unul din avantajele principale ale hidrogenării îl constituie obţinerea unor randamente superioare de hidrocarburi. În plus, substanţele organice clorurate cunoscute pentru influenţa lor negativă asupra mediului pot fi alimentate în procesul de hidrogenare. Ele se transformă în cloruri şi hidrocarburi fără clor.

KORFF, J. şi KEIM, K. – H., Erdöl Erdgas Kohle, 105, nr. 5, mai, 1989, p. 223–226.

T.A.

Compoziţia detergenţilor şi gradul de impurificare a apelor reziduale. În ultimii ani, pentru a satisface cerinţele ecologice din ce în ce mai stricte privind compoziţia detergenţilor, s-au conturat diferite tendinţe, cum ar fi: înlocuirea fosfaţilor cu sisteme compuse din silicaţi de Na–Al şi policarboxilaţi (proporţia de detergenţi lipsiţi de fosfaţi pe piaţă este în prezent de circa 80% şi se aşteaptă creşterea sa); substituirea unor detergenţi neionici ca alchilfenoletoxilaţi la care s-a observat formarea de metaboliţi toxici, cu etoxilaţi de alcooli alifatici; evitarea folosirii unor complexanţi greu sau deloc degradabili, ca EDTA ş.a. Pentru a putea prevedea conţinutul de impurificatori ai apelor reziduale s-au efectuat analize ale unor aşa-numite secţiuni reprezentative de detergenţi din R.F.G., adică a unor amestecuri de detergenţi pulberi şi detergenţi lichizi în proporţiile corespunzătoare ponderii lor pe piaţă pentru anii 1987 şi 1988, constatîndu-se următoarele tendinţe: o scădere puternică a ponderii detergenţilor ce conţin fosfaţi, creşterea semnificativă a detergenţilor lichizi, o constanţă relativă a conţinutului de perborat, agenţi tensioactivi, sulfat şi silicat de Na, enzime, activatori de albire şi albitori optici în pulberile de spălat. Se arată modul în care detergenţii influenţează impurificarea apelor reziduale. Datele prezentate au importanţă pentru aprecieri şi pronosticuri privind încărcarea staţiilor de decantare a apelor reziduale şi a impurificării apelor de suprafaţă.

HUBER, L., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, nr. 11–12, iul. 1989, p. 377–380.

I.A.

Generarea de produse lichide din cărbune prin piroliză şi hidropiroliză. Piroliza şi hidropiroliza cărbunelui constituie, alături de hidrogenare sau gazificare, urmate de sinteza Fischer-Tropsche, o a treia cale de obţinere de produse lichide din cărbuni. În vederea elaborării unui proces pe această bază, au fost efectuate cercetări experimentale într-o instalaţie pilot de piroliză. Rezultatele obţinute confirmă posibilitatea de realizare din punct de vedere tehnic şi avantajele acestei căi de desfăşurare a procesului. În condiţiile actuale, rentabilitatea procesului este determinată de preţul cărbunelui.

HEEK, K. H. şi WANZL, W., Erdöl Erdgas Kohle, 105, nr. 1, ian. 1989, p. 30–36.

T.S.

Polimeri poroşi protejaţi. Scopul acestui studiu este de a determina posibilitatea ameliorării performanţei cromatografice a polimerilor poroşi (servind, în acest caz, ca sisteme model pentru un mediu de separare sensibil la presiune şi posedînd o rezistenţă relativ mare la transferul de masă): a) impunîndu-le o macrostructură extrinsecă favorabilă din punct de vedere cromatografic şi b) protejînd această macrostructură împotriva deformărilor fizice. Ca sisteme de verificare, s-a utilizat cromatografia de gaze cu ajutorul coloanelor cu umplutură. S-au sintetizat polimeri poroşi protejaţi (PPP), în interior cu suporţi de diatomită, convenţionali, plecînd de la divinilbenzen (DVB) şi utilizînd diverse cantităţi şi tipuri de substanţe porogene. Cantităţile de polimer adăugate, care nu pot fi extrase, variază între 10 şi 40% şi ele se conformează (prin formare de straturi) macrostructurii diatomitelor. Pe baza unui Chromosorb W 100/120 mesh se realizează o capacitate de separare ce depăşeşte 4000 talere/m. PPP pot fi utilizaţi pînă la 280°C fără a se constata deformări; se pare că polimerul protejează suportul diatomitic împotriva abraziunii.

WU, C–Y şi AUE, W. A., Can. J. Chem., 67, nr. 3, mart. 1989, p. 389–401.

T.S.

Chimia metodei acidului cromotropic pentru analiza formaldehidei. Formaldehida este prezentă în atmosfera ambiantă atît a zonelor industriale cît şi a celor neindustriale. Metoda uzuală de analiză în America de Nord este o metodă recomandată de NIOSH şi se bazează pe utilizarea acidului cromotropic şi a acidului sulfuric concentrat. Pînă în prezent, nu este încă bine înţeleasă natura cromogenului violet care se produce în cursul acestei proceduri. Făcînd apel la tehnici RMN de ^{1}H şi ^{13}C şi, de asemenea, la studii de calibrare lineară, s-au obţinut date care sugerează că cromogenul posedă o structură dibenzoxantilică monocationică şi nu *para*, *para*-quinoidă, cum este în mod obişnuit propusă.

GEORGHIOU, P.E şi HO, C.K., Can. J. Chem., 67, nr. 5, mai 1989, p. 871–876.

T.S.

REVISTA DE CHIMIE

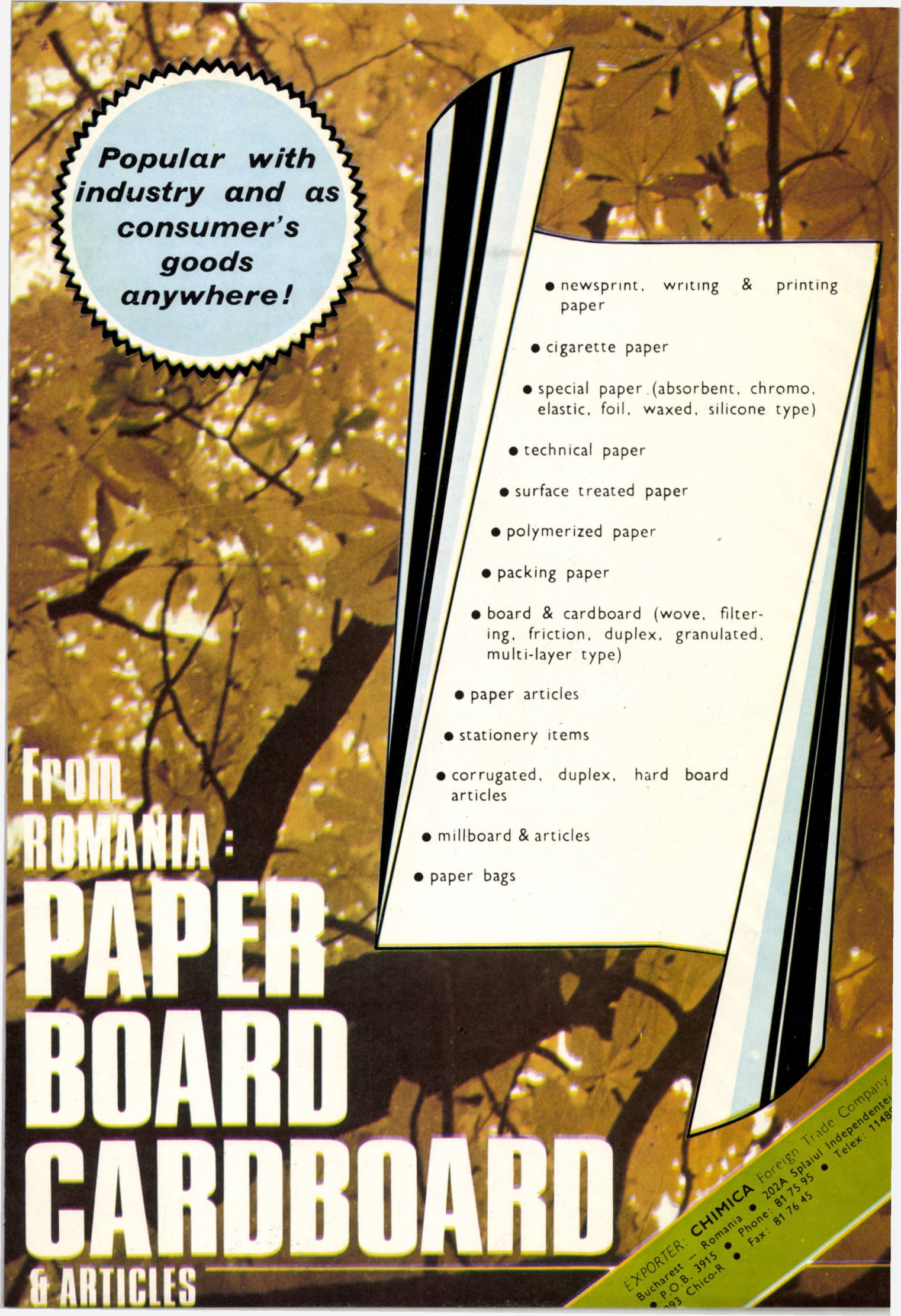
Nelia Mihăilă (redactor şef), Antoniu Victoria (secretar de redacţie), Magdalena Georgescu (redactor rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12–202, telefon 13 25 90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Boşianu 27–29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15 68 99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N. Română filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export–import presă, P.O. Box 12–201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64–66, România.

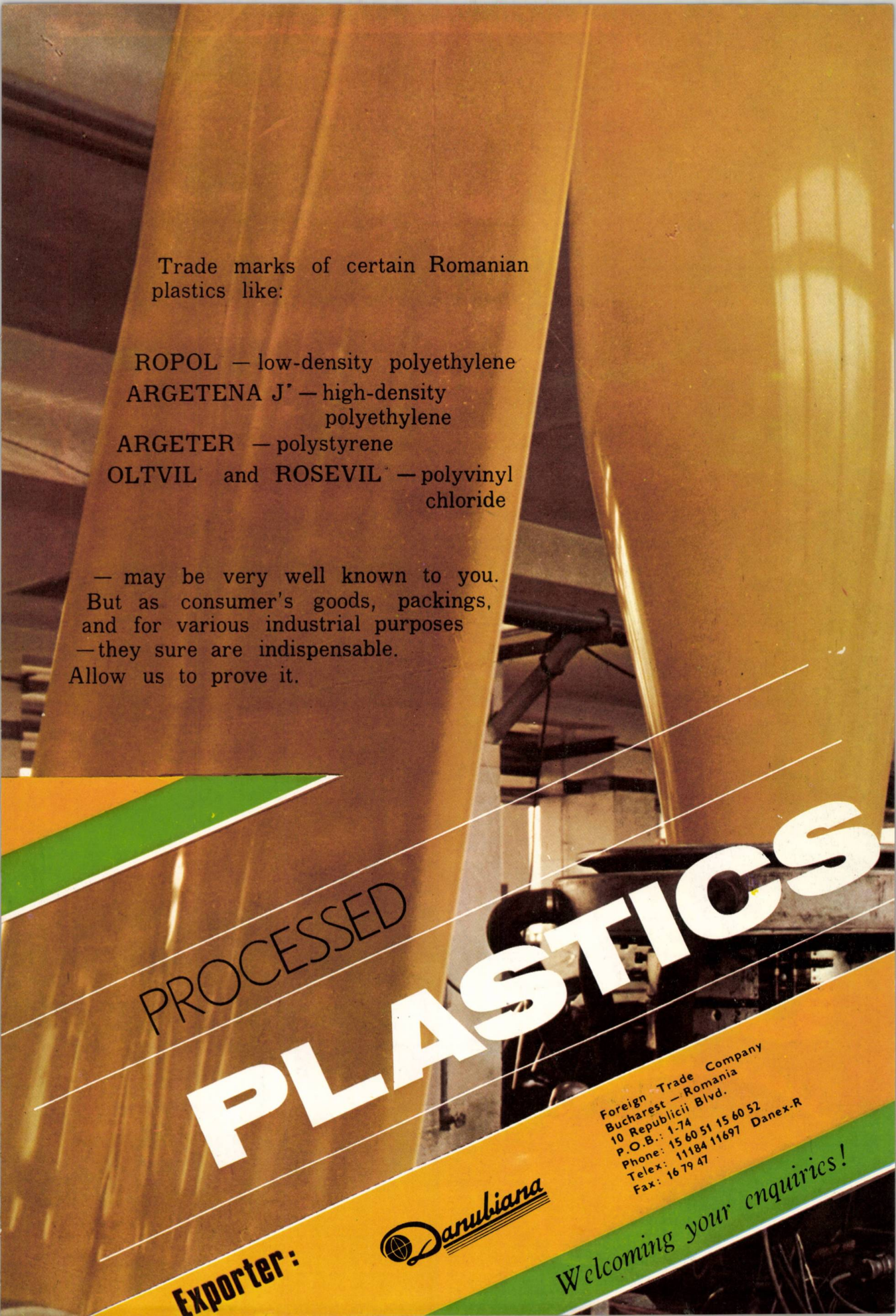
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133–135, Bucureşti

Index 44304.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁR ÉS SZÁMÍTÓGÉPES MUSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT


Popular with industry and as consumer's goods anywhere!
From ROMANIA:
PAPER
BOARD
CARDBOARD
& ARTICLES
• newsprint, writing & printing paper
• cigarette paper
• special paper (absorbent, chromo, elastic, foil, waxed, silicone type)
• technical paper
• surface treated paper
• polymerized paper
• packing paper
• board & cardboard (wove, filtering, friction, duplex, granulated, multi-layer type)
• paper articles
• stationery items
• corrugated, duplex, hard board articles
• millboard & articles
• paper bags
EXPORTER: CHIMICA Foreign Trade Company
Bucharest — Romania • 202A, Splaiul Independenței
• P.O.B. 3915 • Phone: 81 75 95 • Telex: 11485
93 Chico-R • Fax: 81 76 45

already a tradition in the field of man-made fibres and yarns
Romanian-made
SYNTHETIC
FIBRES
& YARNS
DANUBIANA Foreign Trade Company
Bucharest — Romania • 10 Republicii Blvd. • P.O.B.: 1-74
• Telephone: 15 60 51 15 60 52 • Telex: 11184 11697 Danex-R
• Fax: 16 79 47
Danubiana


Trade marks of certain Romanian plastics like:
ROPOL — low-density polyethylene
ARGETENA J' — high-density polyethylene
ARGETER — polystyrene
OLTVIL and ROSEVIL — polyvinyl chloride
— may be very well known to you. But as consumer's goods, packings, and for various industrial purposes — they sure are indispensable. Allow us to prove it.
PROCESSED
PLASTICS
Foreign Trade Company
Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1-74
Phone: 15 60 51 15 60 52
Telex: 11184 11697 Danex-R
Fax: 16 79 47
Exporter:
Danubiana
Welcoming your enquiries!

Every woman is special, but she will always want a little something to keep her that way, or maybe improve her looks. We can help you with that "little something".

GEROVITAL® — contains natural active principles for effective cell revitalization

PELL·AMAR® — based on sapropelic mud extracts

BELLATRIX® — rich in active principles from plant extracts

ACANTHA® — based on natural honey substances

Whatever their presentation (emulsion, lotion, tonic, cream, cleasing milk, etc), whatever your type of skin — choose and they will not fail you !

ORIGINAL COSMETIC LINES

— for beauty care and special treatments —

The exporter,
welcoming your enquiries, is:
CHIMICA Foreign Trade Company, Bucharest — Romania • 202A Splaiul Independenței • POB 3915 • Fax 81 76 45 • Telephone 81 75 95 • Telex 11489/10073 Chico-R

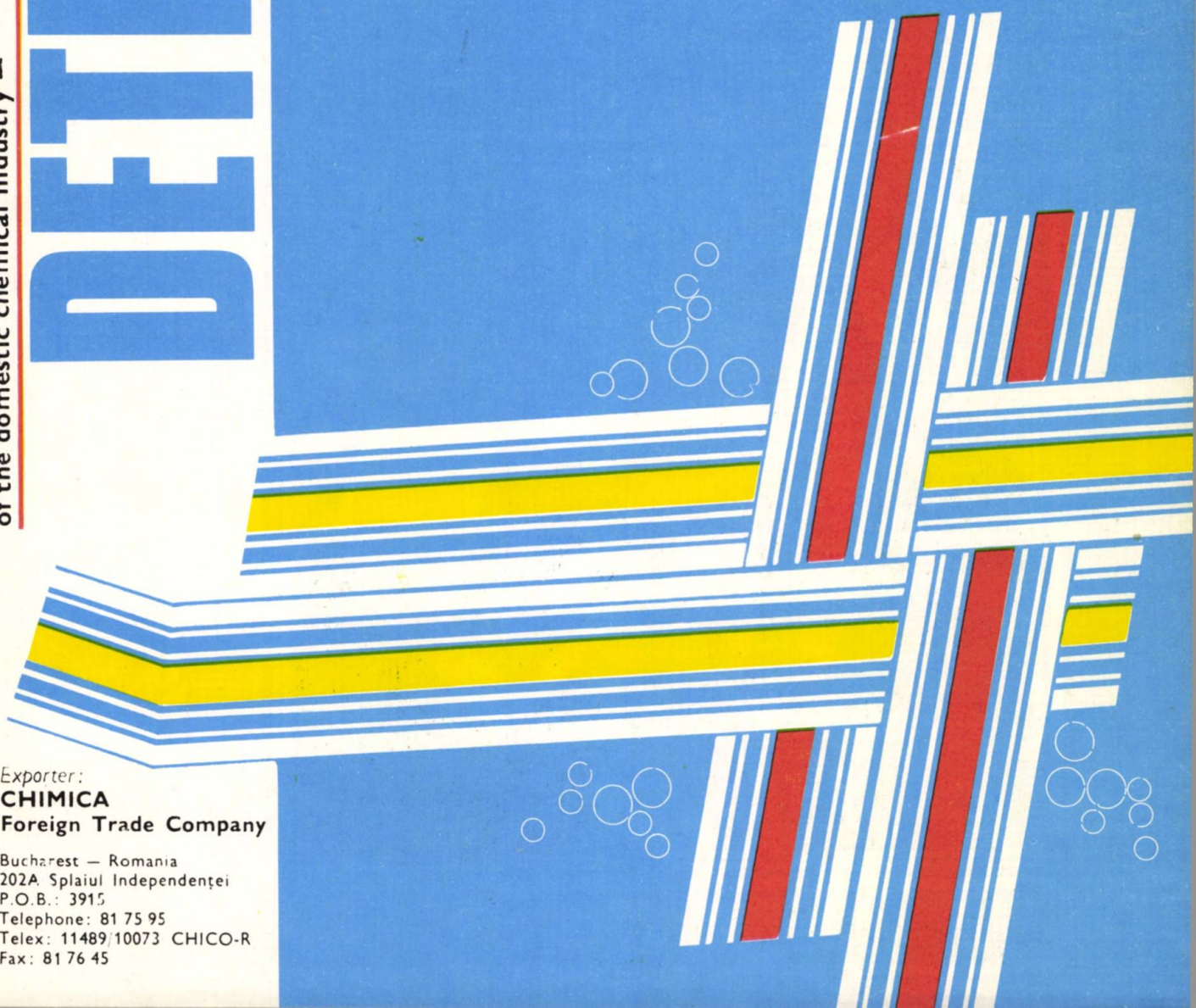
ROMANIAN DETERGENTS

— products of a developing branch of the domestic chemical industry —

Wash your laundry spotless clean!

Our detergents, in a large assortment, meet various household necessities:

- pre-washing detergents
- controlled foaming detergents for automatic washing machines
- detergents for vat washing machines
- detergents for fine underwear washing
- multipurpose detergents



Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 CHICO-R
Fax: 81 76 45

VARNISH
LAQUER
PAINT

equals showy, enduring, fast results

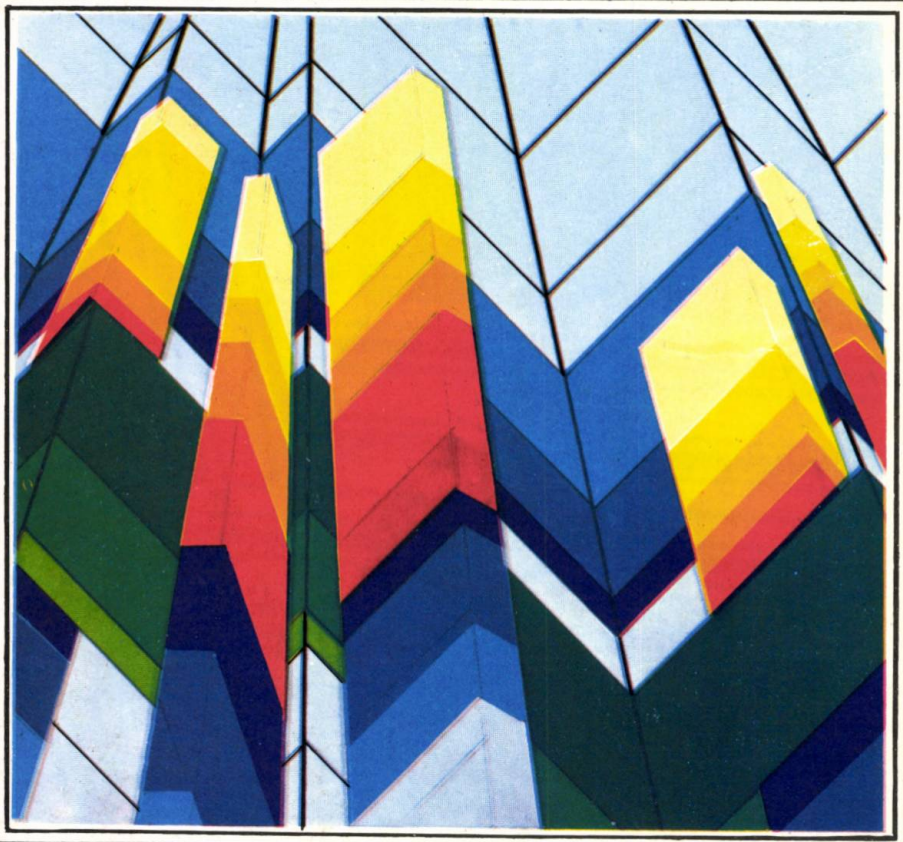
for anticorrosive protection, waterproof resistance, finishing, polishing of metal, wood or other surfaces.

A wide range in many colours: paint
lacquer
varnish
enamel
filler
primer

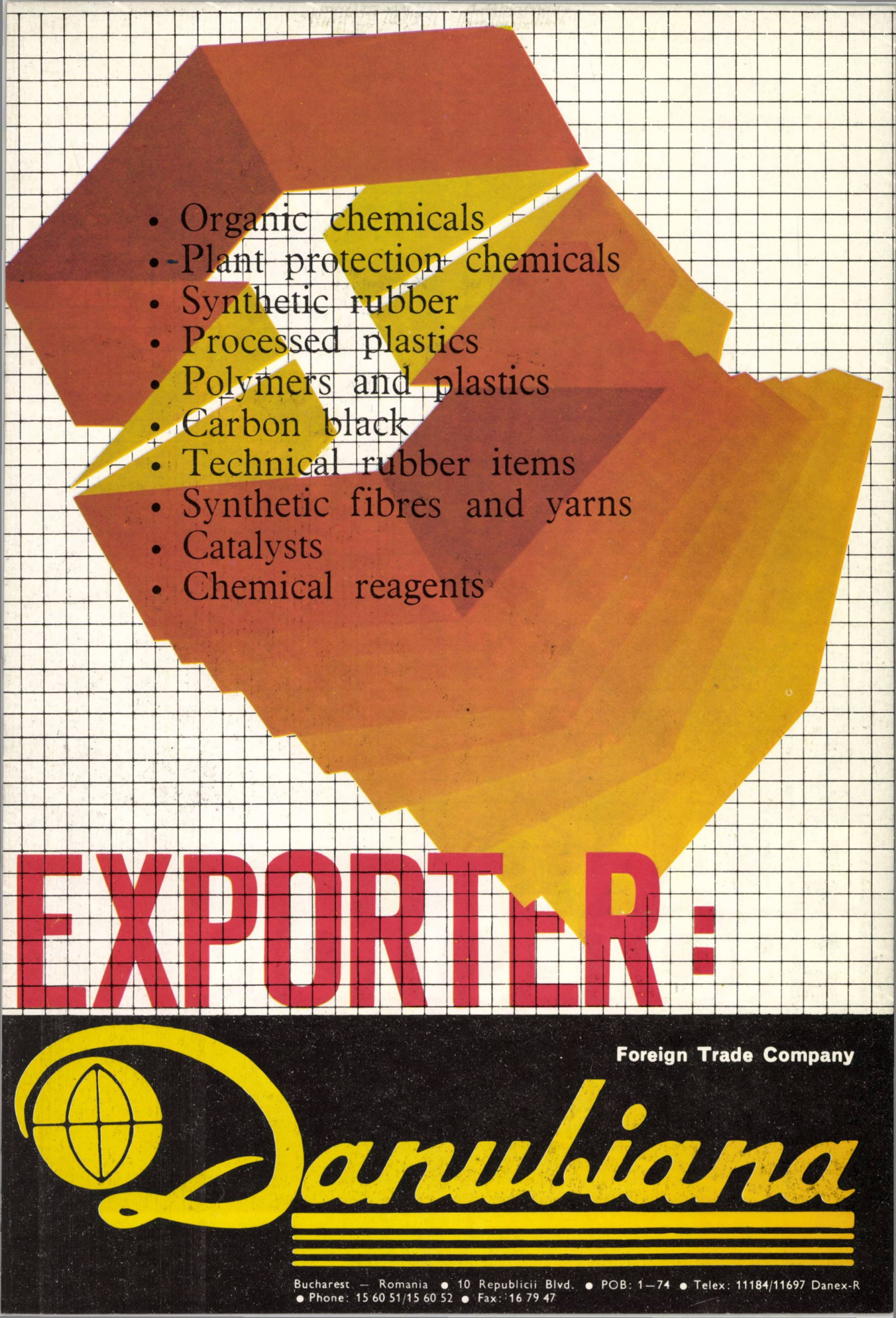
Air or stove-drying products for industry, construction, household
road-marking— manufactured by the Romanian chemistry.

Exporter: CHIMICA Foreign Trade Company

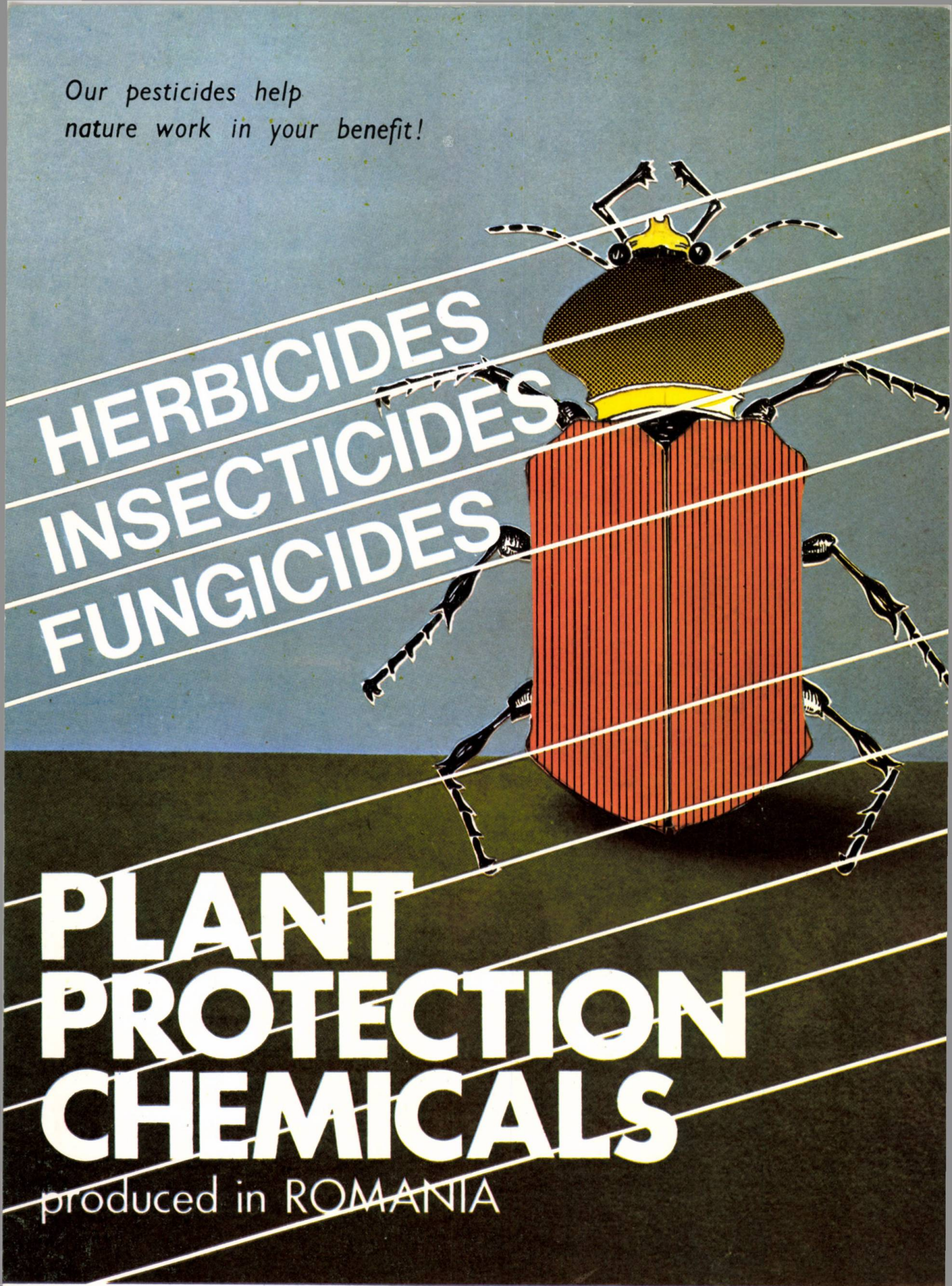
Bucharest – Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 Chico-R
Fax: 81 76 45



Chimica


• Organic chemicals
• Plant protection chemicals
• Synthetic rubber
• Processed plastics
• Polymers and plastics
• Carbon black
• Technical rubber items
• Synthetic fibres and yarns
• Catalysts
• Chemical reagents
EXPORTĂM:
Foreign Trade Company
Danubiana
Bucharest — Romania • 10 Republicii Blvd. • POB: 1—74 • Telex: 11184/11697 Danex-R
• Phone: 15 60 51/15 60 52 • Fax: 16 79 47

Our pesticides help
nature work in your benefit!



HERBICIDES
INSECTICIDES
FUNGICIDES

PLANT PROTECTION CHEMICALS

produced in ROMANIA

THE EXPORTER — AT YOUR SERVICE —

Danubiana
Foreign Trade Comp.

Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1—74
Telephone: 15 60 51/15 60 52
Telex: 11184/11697 Danex-R
Fax: 16 79 47

ROMANIAN DRUGS

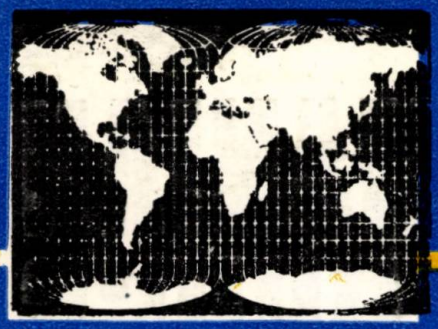
TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3951
Telephone: 81 75 95
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 81 76 45



CHIMICA - Foreign Trade Company — a Romanian enterprise specialized in exports and imports of chemical products.

Export offer:

- chemical fertilizers
- organic chemicals
- dyestuffs
- acrylic copolymer-base auxiliaries
- synthetic resins
- paints and varnishes
- printing inks
- pharmaceuticals and medicinal drugs
- detergents and soap
- cosmetics and perfumery
- cellulose, paper, board — and finished articles
- artificial fibres and yarns
- other chemicals

A reliable contact!

CHIMICA
CHIMICA
CHIMICA

CHIMICA Foreign Trade Co. • **Bucharest-Romania** • **202A, Splaiul Independenței** • **P.O.B.: 3915** •
Telex: 11489/10073 Chico-R • **Fax: 81 76 45** • **Phone: 81 75 95**